

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

Rec'd PCT/PTO 14 JAN 2005

(43) Date de la publication internationale
22 janvier 2004 (22.01.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/007435 A2(51) Classification internationale des brevets⁷ :C07C 255/04, 253/10, C07F 9/06, B01J 31/18,
31/18, C07C 253/10, 255/04, C07F 15/04(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Centre de
Recherches de Lyon, Direction de la Propriété IN-
dustrielles, 85, rue des Frères Perret, F-69190 Saint Fons
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002191

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 11 juillet 2003 (11.07.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

02/08904 15 juillet 2002 (15.07.2002) FR

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GAL-
LAND, Jean-Christophe [FR/FR]; 145, cours du Docteur
Long, F-69003 Lyon (FR). DIDILLON, Blaise [FR/FR];
11, impasse des Glycines, F-69340 Francheville (FR).
MARION, Philippe [FR/FR]; 140, route du Buye,
F-69390 Vernaison (FR). BOURGEOIS, Damien
[FR/FR]; 63, rue de la Part Dieu, F-69003 Lyon (FR).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapportEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING NITRILE COMPOUNDS FROM ETHYLENICALLY UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHY-
LENIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated organic compounds comprising at least one nitrile function. It concerns more particularly hydrocyanation of diolefins such as butadiene or substituted olefins such as alkenenitriles like pentenenitriles. The inventive method is characterized in that the reaction is carried out in the presence of a metal complex catalyst including a transition metal such as nickel and an organic ligand.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile. Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation de dioléfinés telles que le butadiène ou d'oléfinés substituées telles que des alcènesnitriles comme les penténitriles. Selon le procédé de l'invention la réaction est mise en oeuvre en présence d'un catalyseur complexe métallique comprenant un métal de transition comme le nickel et un ligand organique.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/007435 A2

**PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A
INSATURATION ETHYLENIQUE**

La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à
5 insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile.

Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation de dioléfines telles que le
butadiène ou d'oléfines substituées telles que des alcènes nitriles comme les pentènenitriles.
L'hydrocyanation du butadiène en pentènenitriles est une réaction importante qui est mise en
œuvre industriellement depuis de nombreuses années, notamment dans le procédé de synthèse
10 de l'adiponitrile, un grand intermédiaire chimique permettant notamment d'accéder aux
monomères de nombreux polymères, dont principalement les polyamides.

Le brevet français n° 1 599 761 décrit un procédé de préparation de nitriles par addition
d'acide cyanhydrique sur des composés organiques ayant au moins une double liaison
éthylénique, en présence d'un catalyseur au nickel et d'une phosphite de triaryle. Cette réaction
15 peut être conduite en présence ou non d'un solvant.

Lorsqu'un solvant est utilisé dans ce procédé de l'art antérieur, il s'agit de préférence d'un
hydrocarbure, tel que le benzène ou les xylènes ou d'un nitrile tel que l'acétonitrile.

Le catalyseur mis en œuvre est un complexe organométallique de nickel, contenant des
ligands tels que les phosphines, les arsines, les stibines, les antimonites, les arsénites, les
20 phosphites, les phosphinites ou phosphonites.

Les procédés d'hydrocyanation de diènes comprennent généralement deux étapes : une
première hydrocyanation conduisant à des mononitriles insaturés ramifiés et linéaires et une
seconde étape permettant d'obtenir les dinitriles. Souvent seuls les nitriles linéaires présentent un
intérêt pour la synthèse de nouveaux produits comme par exemple l'adiponitrile. Ces procédés
25 comprennent donc également une étape intermédiaire appelée étape d'isomérisation, consistant à
traiter les mononitriles insaturés ramifiés pour les transformer en mononitriles insaturés linéaires.

La présence d'un promoteur pour activer le catalyseur, tel qu'un composé du bore ou un sel
métallique, généralement un acide de Lewis, est également préconisée pour réaliser la seconde
étape.

30 Le brevet FR-A-2 338 253 a proposé de réaliser l'hydrocyanation des composés ayant au
moins une insaturation éthylénique, en présence d'une solution aqueuse d'un composé d'un métal
de transition, notamment le nickel, le palladium ou le fer, et d'une phosphine sulfonée.

Les phosphines sulfonées décrites dans ce brevet sont des triarylphosphines sulfonées et plus
particulièrement des triphénylphosphines sulfonées.

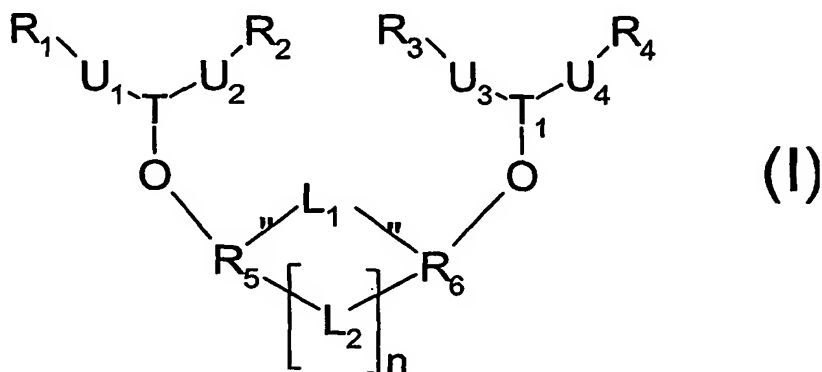
35 Ce procédé permet une hydrocyanation correcte, notamment du butadiène et des
pentènenitriles, une séparation aisée de la solution catalytique par simple décantation et par

conséquent évite au maximum le rejet d'effluents ou de déchets contenant les métaux utilisés comme catalyseur.

Toutefois, des recherches sont conduites pour trouver de nouveaux systèmes catalytiques plus performants tant en activité catalytique qu'en sélectivité et stabilité.

- 5 Un des buts de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de ligands qui permet d'obtenir avec les métaux de transition des systèmes catalytiques présentant notamment une sélectivité améliorée en nitriles linéaires par rapport aux systèmes connus.

10 A cet effet, la présente invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organique caractérisé en ce que le ligand organique correspond à la formule générale I suivante :



15

Dans laquelle :

T, T₁ identiques ou différents représentent un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine

20 R₁, R₂, R₃, R₄ identiques ou différents représentent un radical aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique substitué ou non comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non et pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, les radicaux R₁, et R₂ d'une part, R₃ et R₄ d'autre part peuvent être reliés entre eux par une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée ou un hétéroatome ;

25 U₁, U₂, U₃, U₄ identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou un radical de formule NR dans laquelle R désigne un radical monovalent alkyle, aryle, cycloalkyle, sulfonyle ou carbonylé,

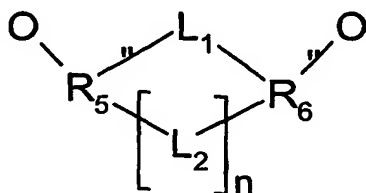
R₅, R₆ identiques ou différents représentent un groupe aryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et/ou un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non, substitués ou non;

30 n est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;

L_1 , quand n est égal à 0, représente un radical divalent choisi dans le groupe comprenant les groupements NR_7 , PR_8 , SiR_9 , R_{10} , BR_{11} , S , POR_{12} , SO_2 , CO dans lesquels R_7 a la signification de R indiquée ci-dessus, R_8 et R_{12} peuvent représenter le radical OR_{13} ; et R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} représentent des radicaux alkyles, aryles ou cycloalkyles ;

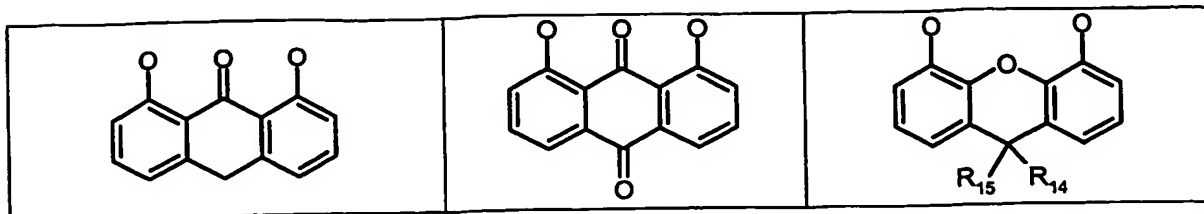
5 L_1 , L_2 quand n est égal à 1, identiques ou différents représentent une liaison covalente, un radical choisi dans le groupe comprenant les groupements O , NR_7 , PR_8 , SiR_9 , R_{10} , BR_{11} , S , POR_{12} , SO_2 , CO , $-CR_{14}R_{15}-$, dans lesquels R_7 a la signification de R indiquée ci-dessus, R_8 et R_{12} peuvent représenter le radical OR_{13} , et R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} et R_{15} représentent des radicaux alkyles, aryles ou cycloalkyles, R_{14} et R_{15} pouvant également représenter l'atome d'hydrogène.

A titre d'exemple de structures



15 On peut citer les formules suivantes listées dans le tableau I ci-dessous:

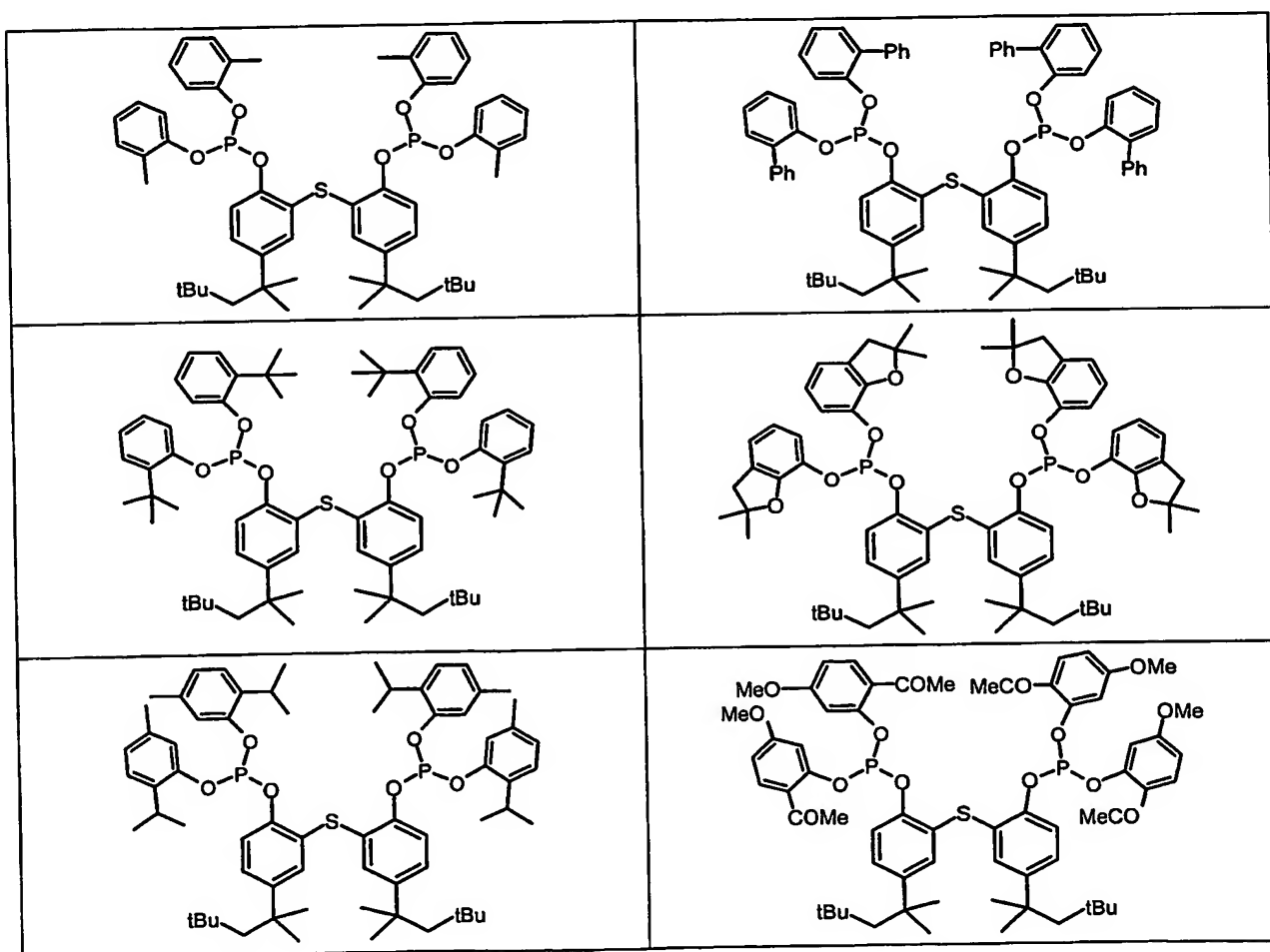
Tableau I

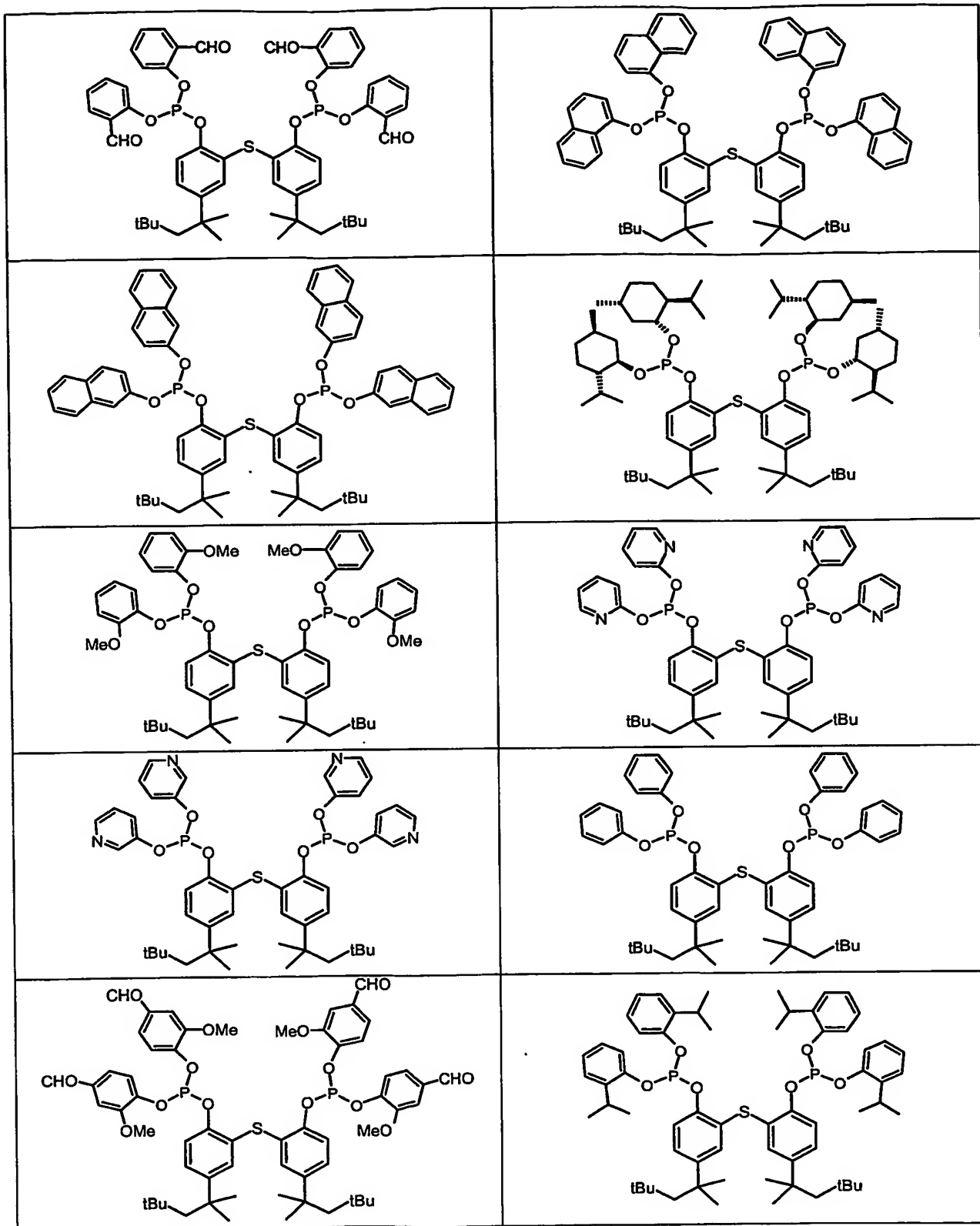


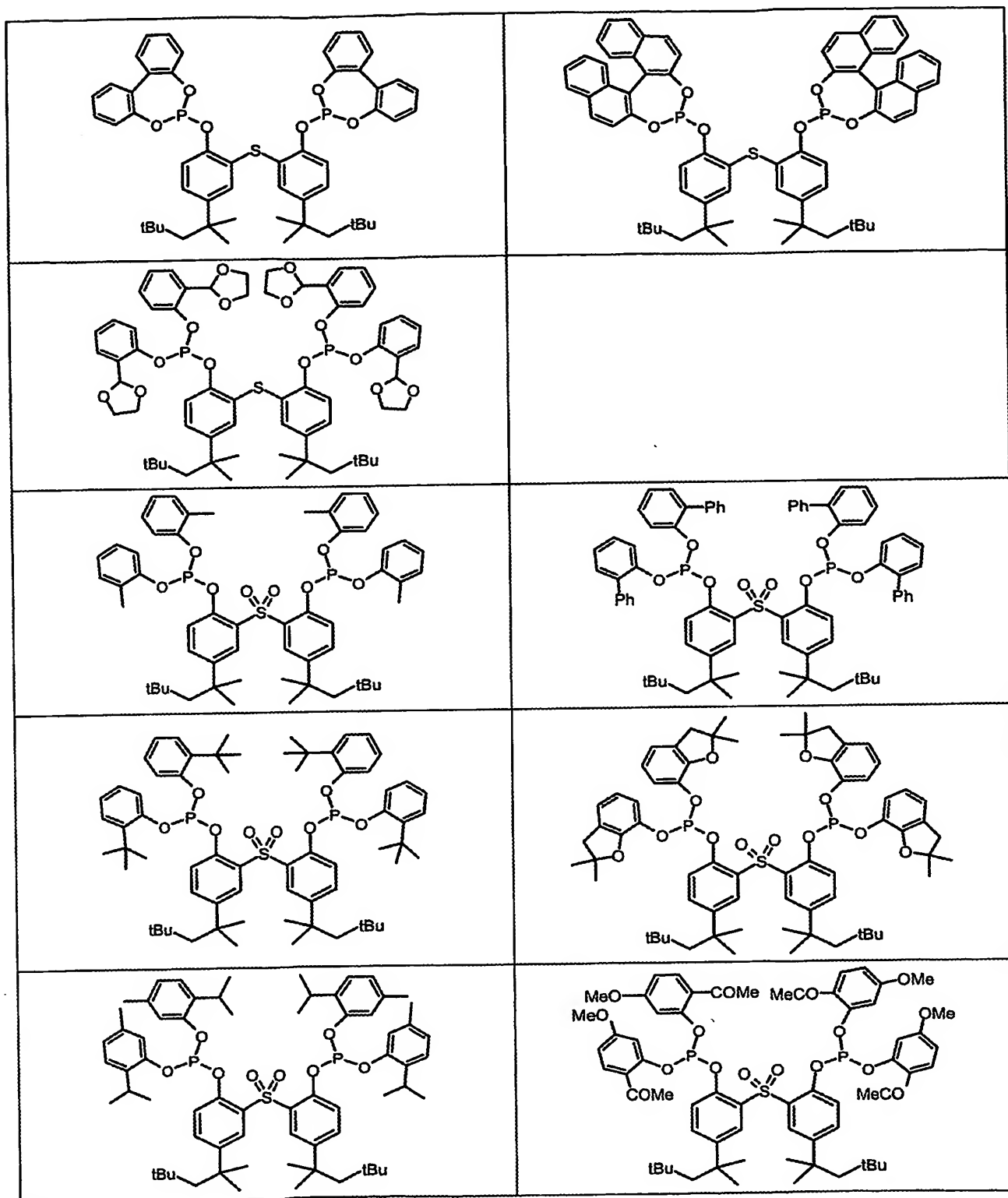
Dans lesquelles R_{17} représentent un radical alkyle, aryle, halogène, alkoxy, thiol, cyano, nitro, aryloxy, alkoxy-carbonyl, acyle, formyle.

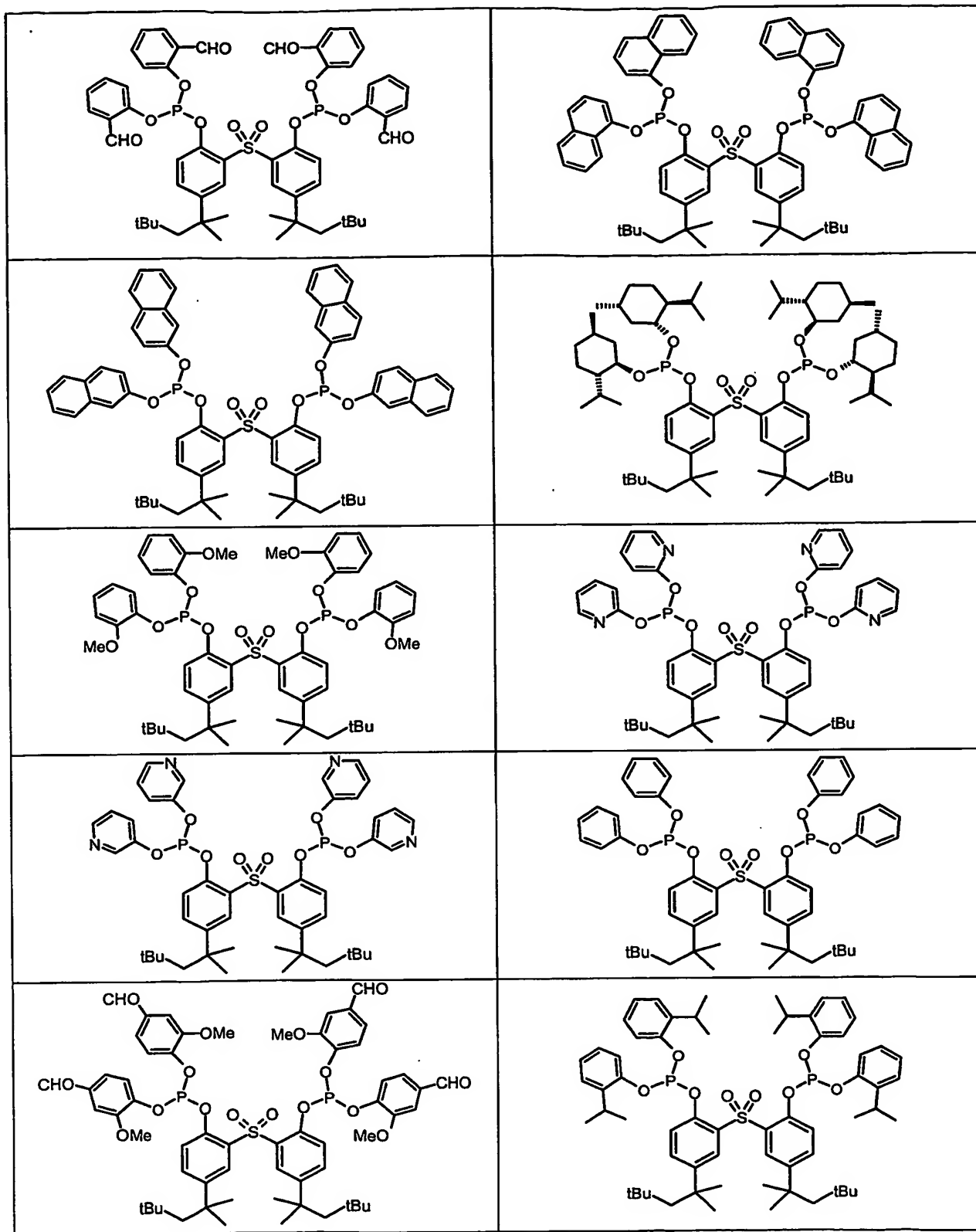
5 A titre de ligands conformes à l'invention, on peut citer les composés suivants listés dans le tableau II ci-dessous :

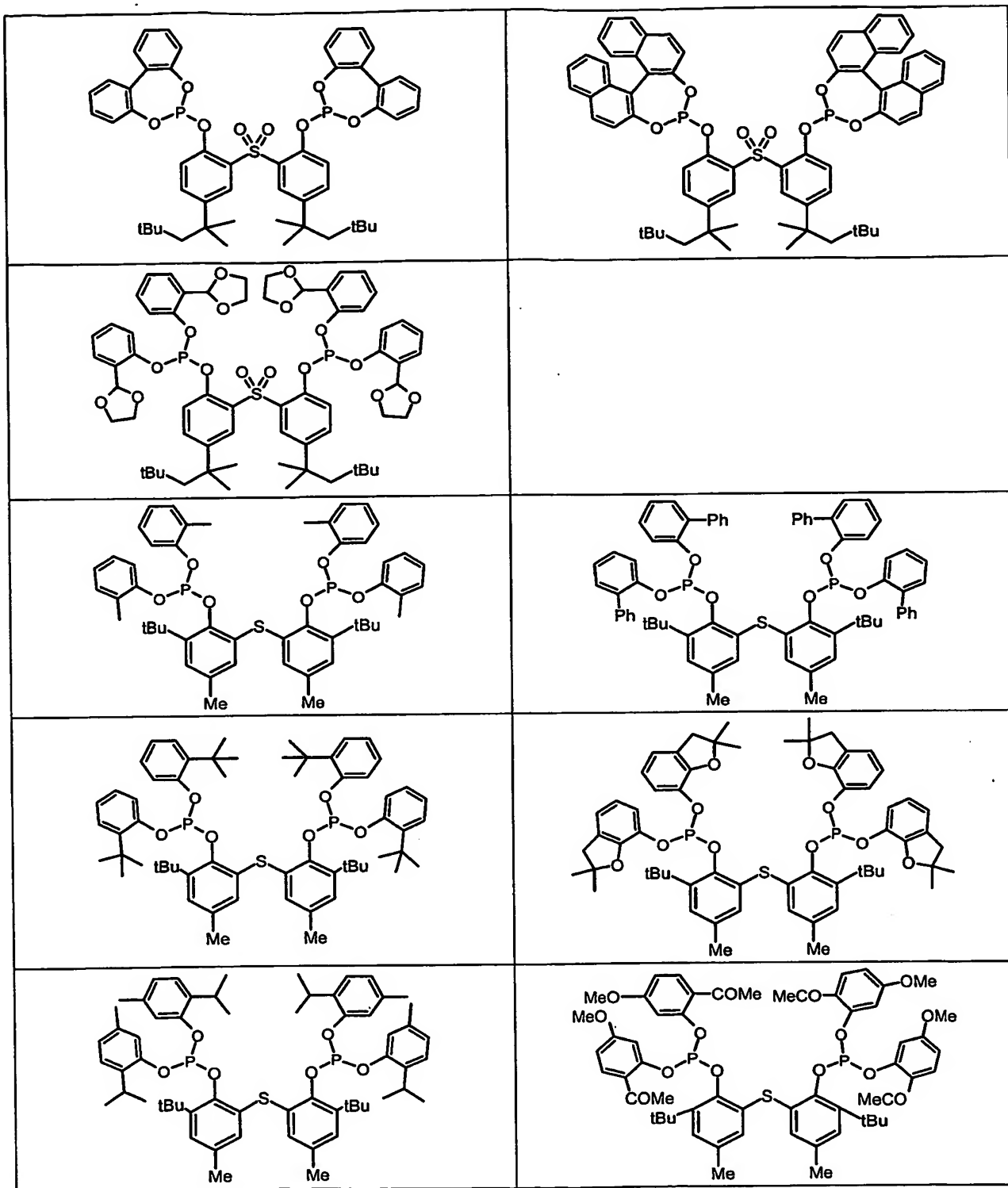
Tableau II

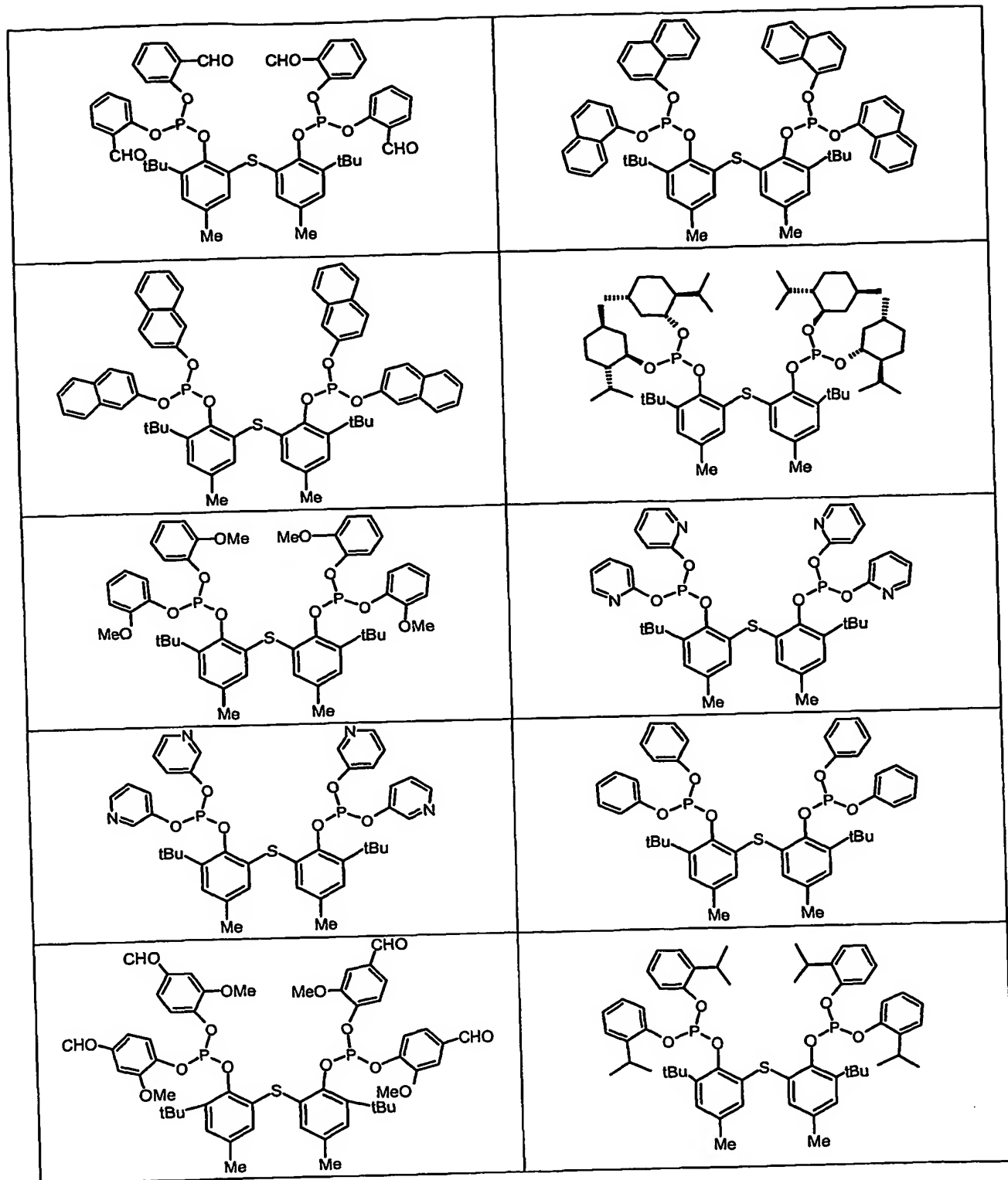


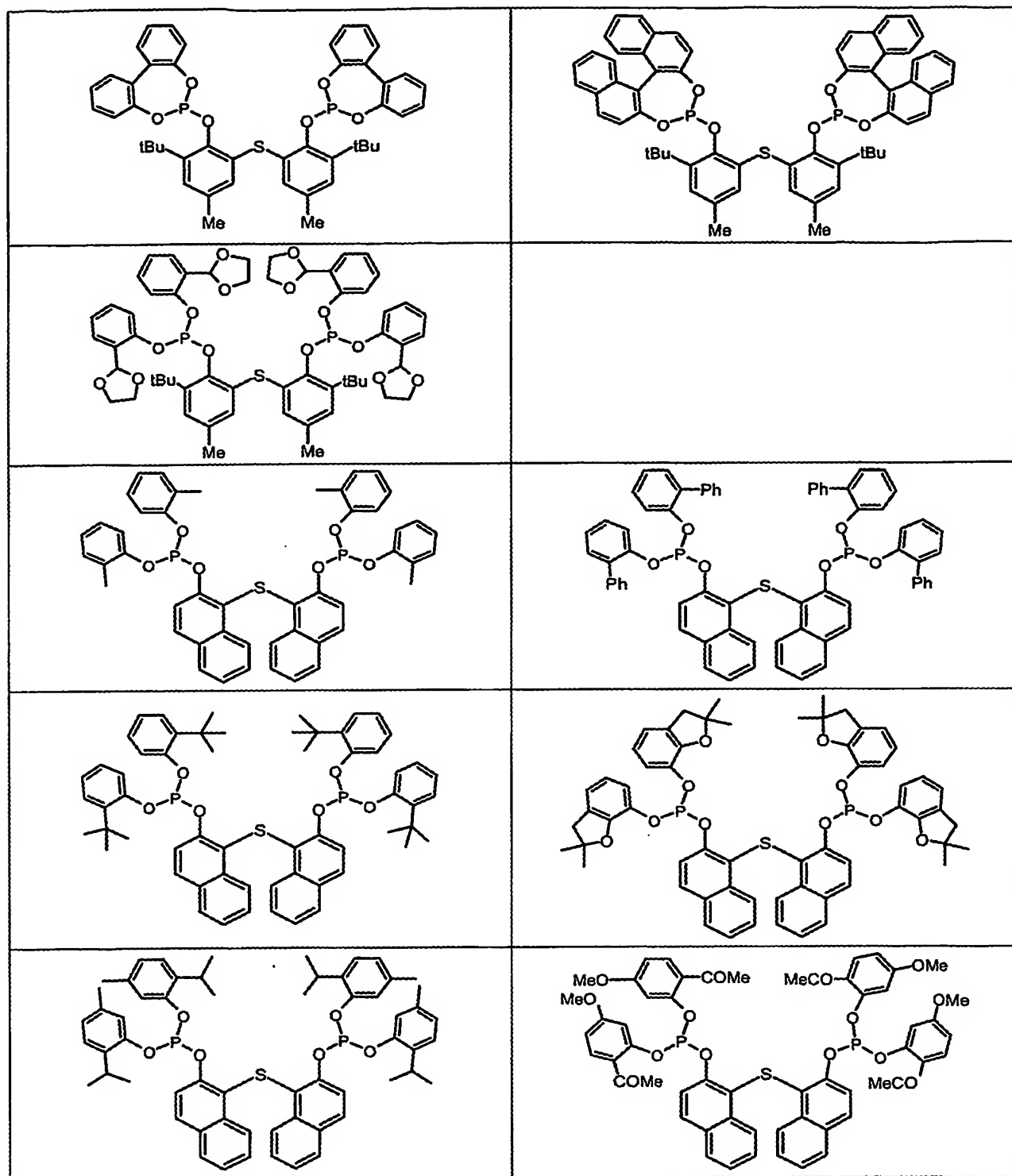


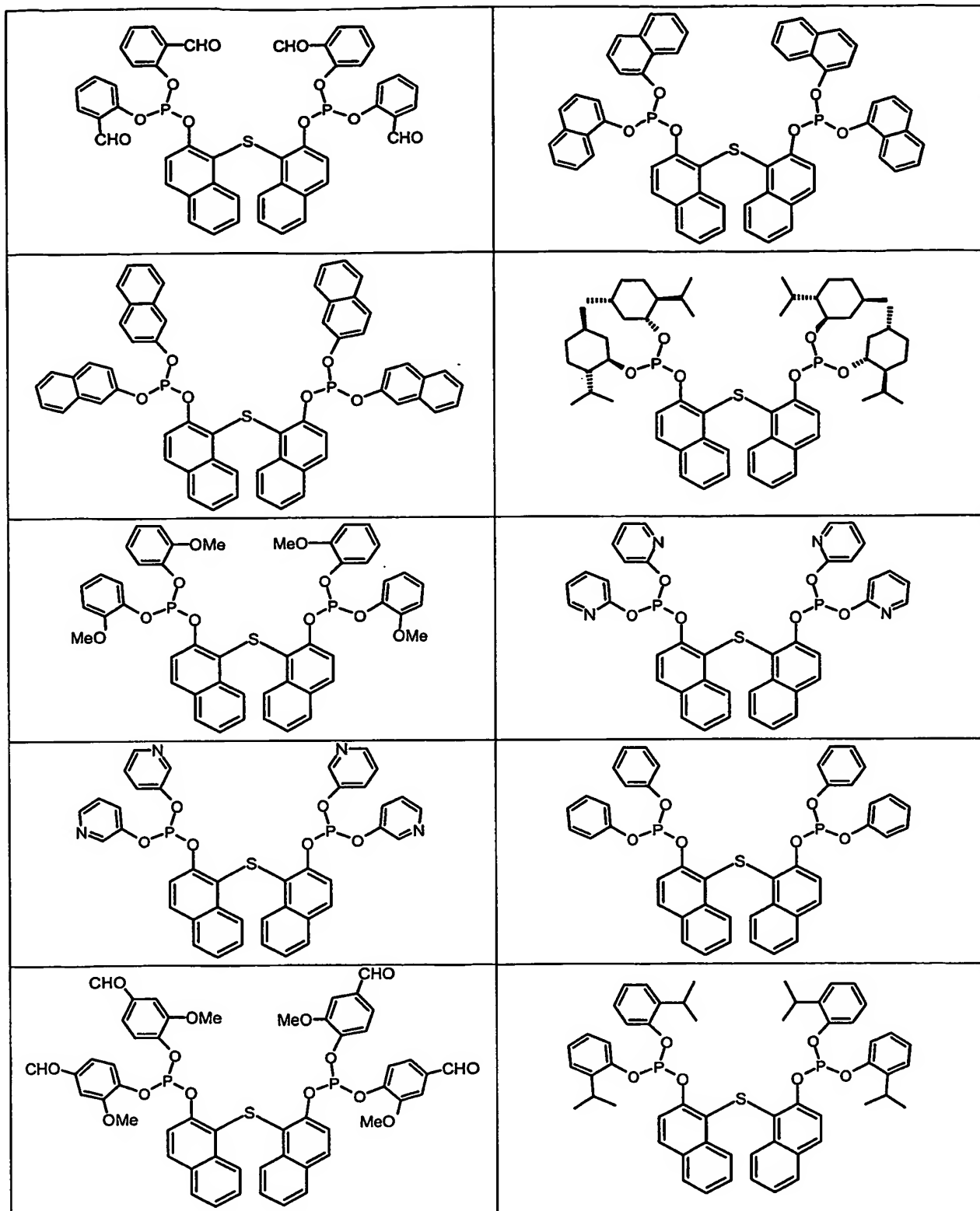


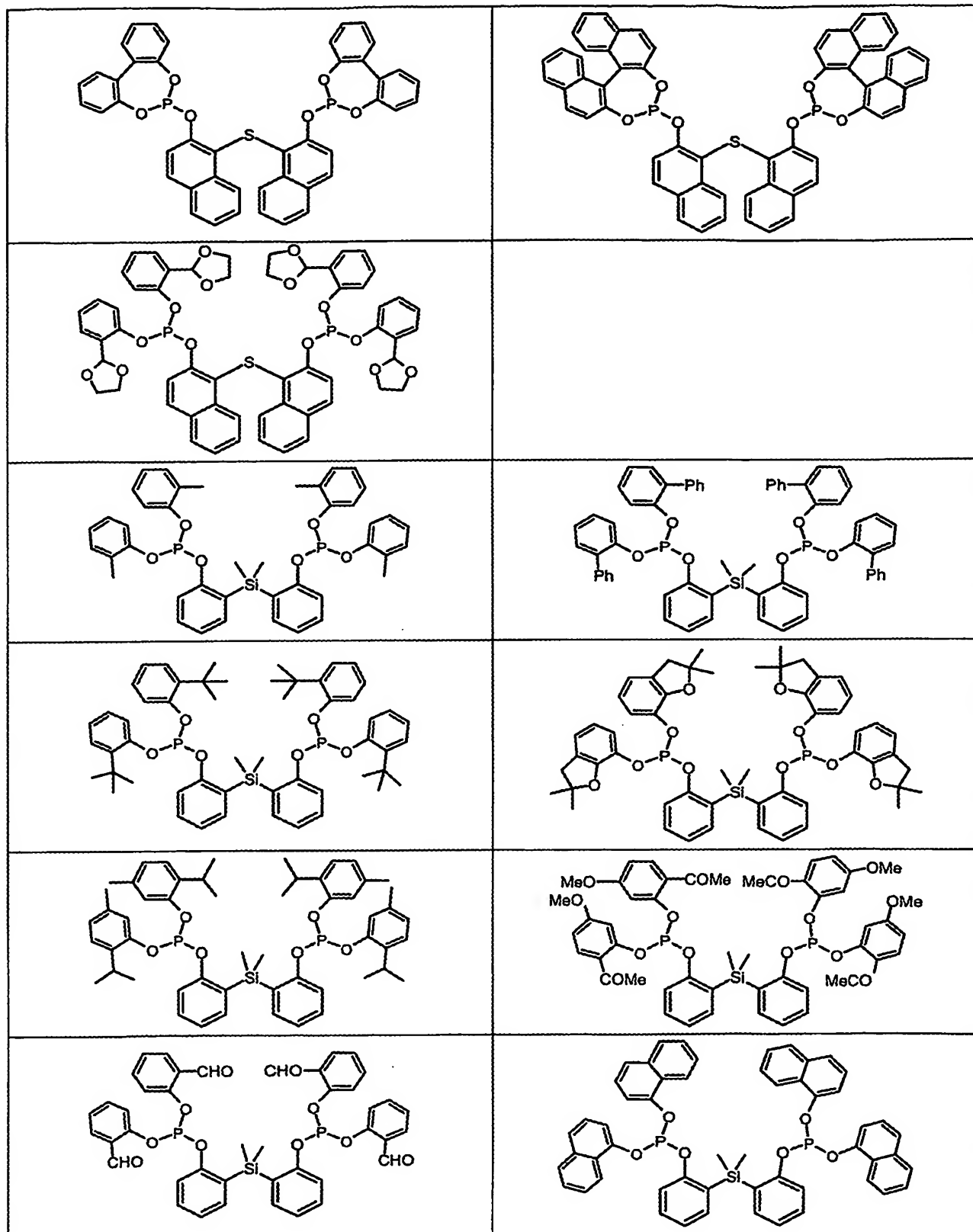


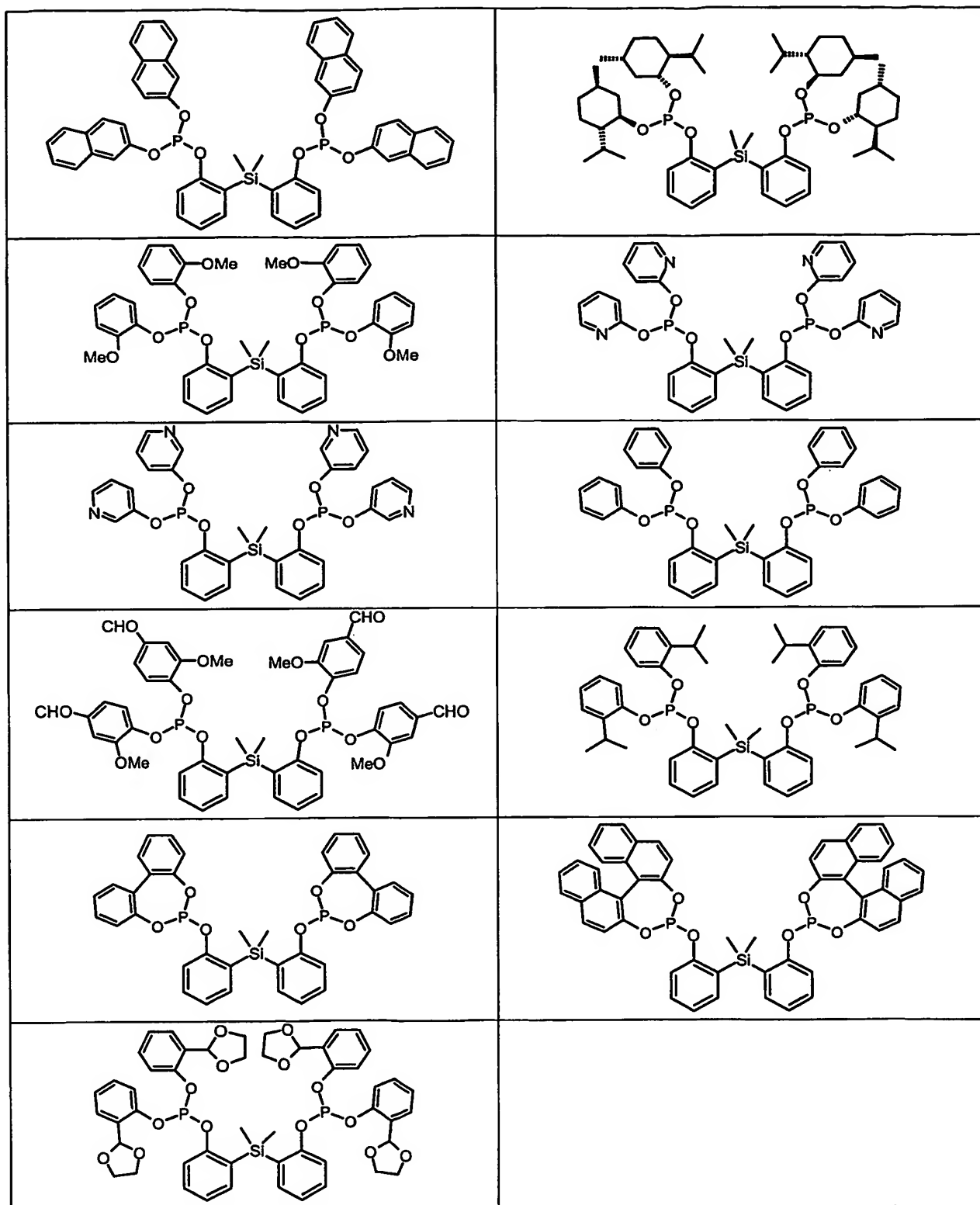


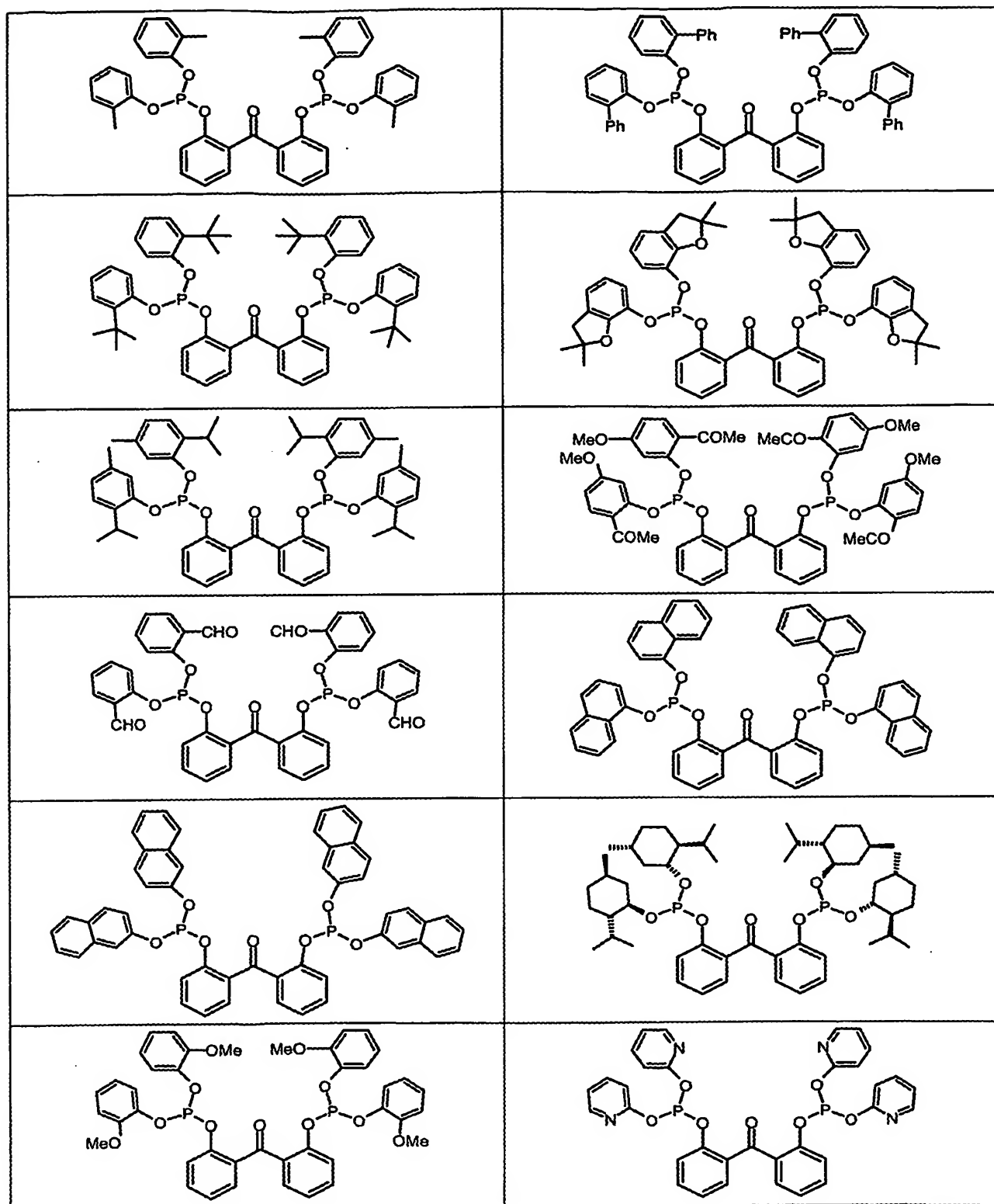


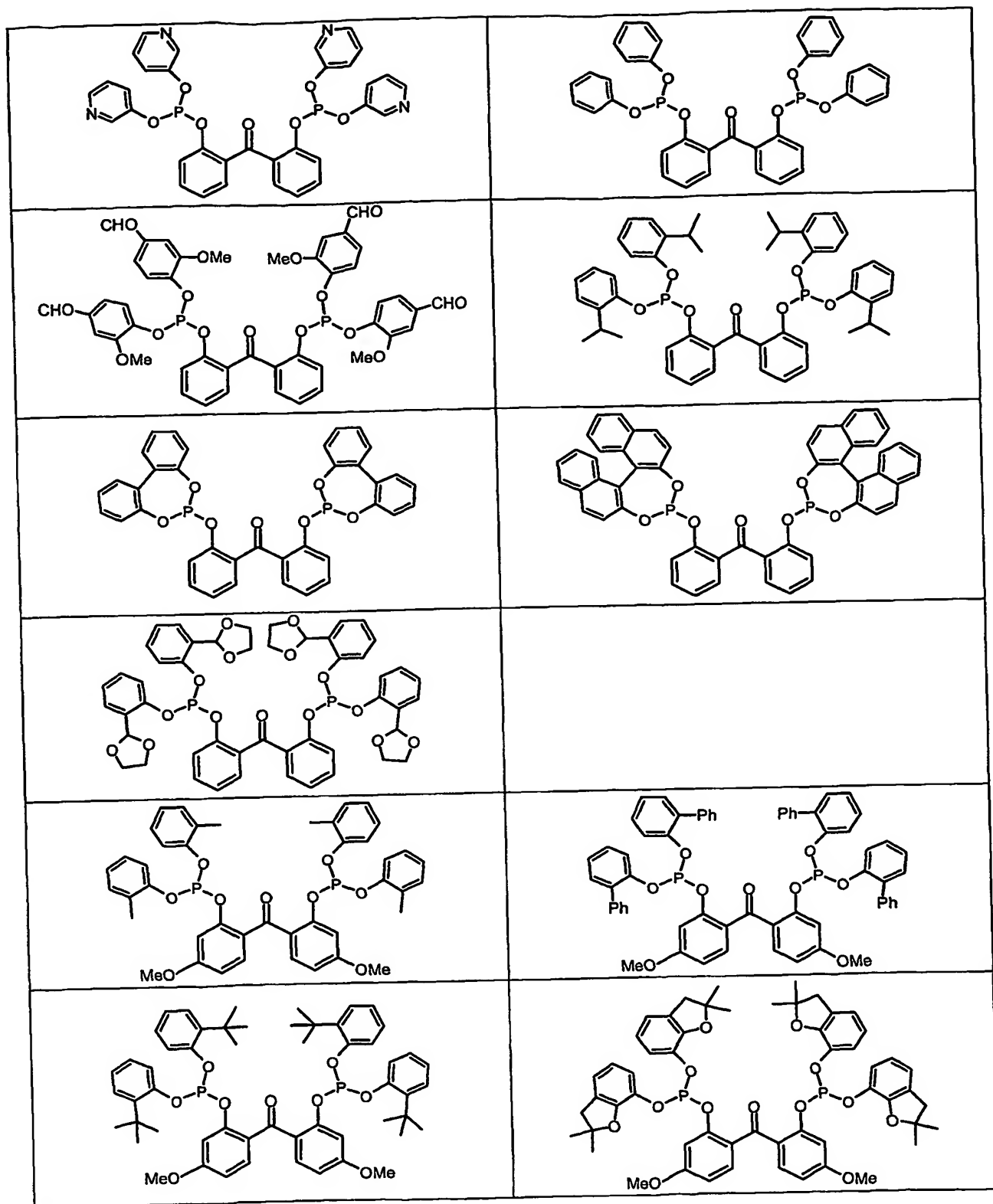


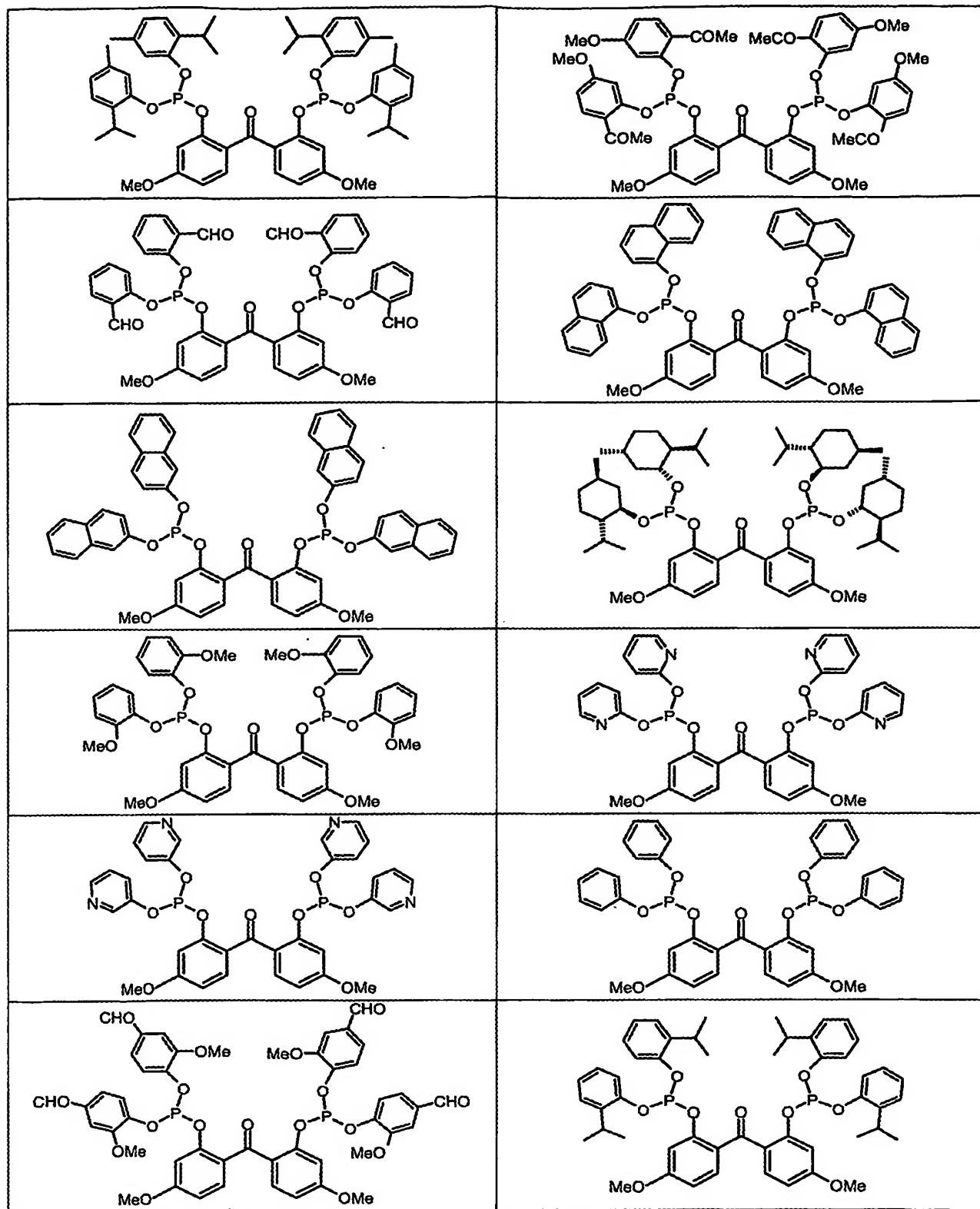


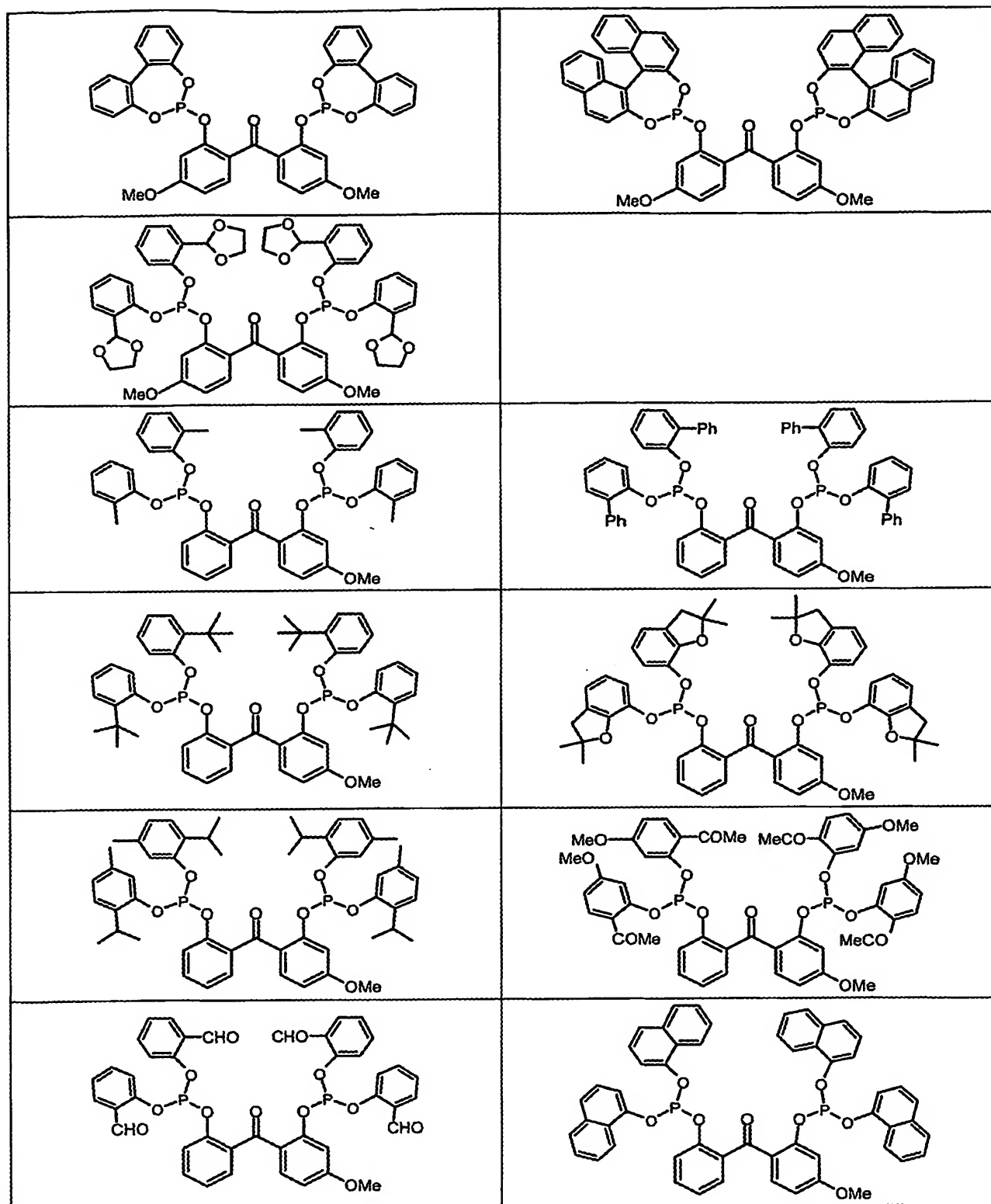


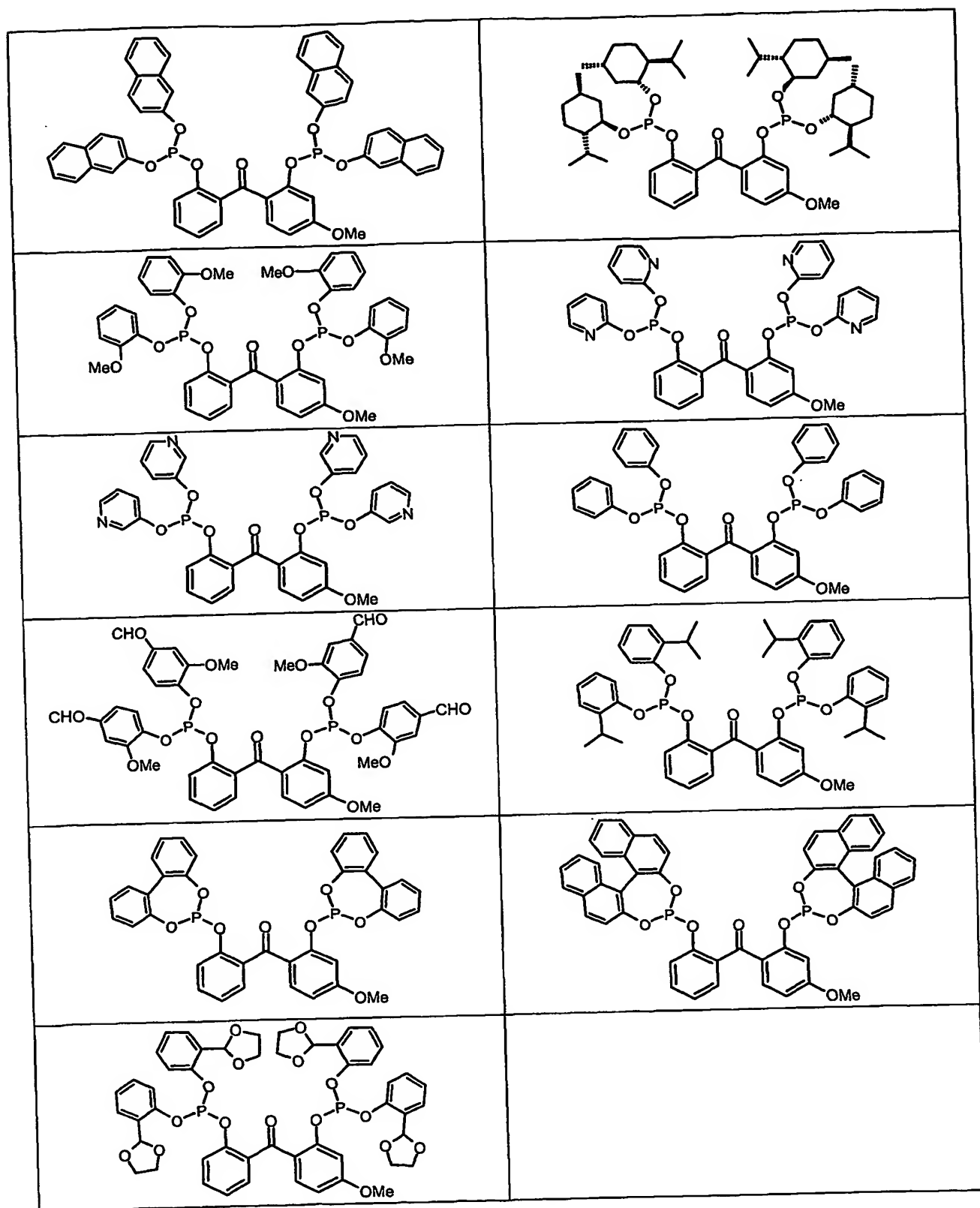


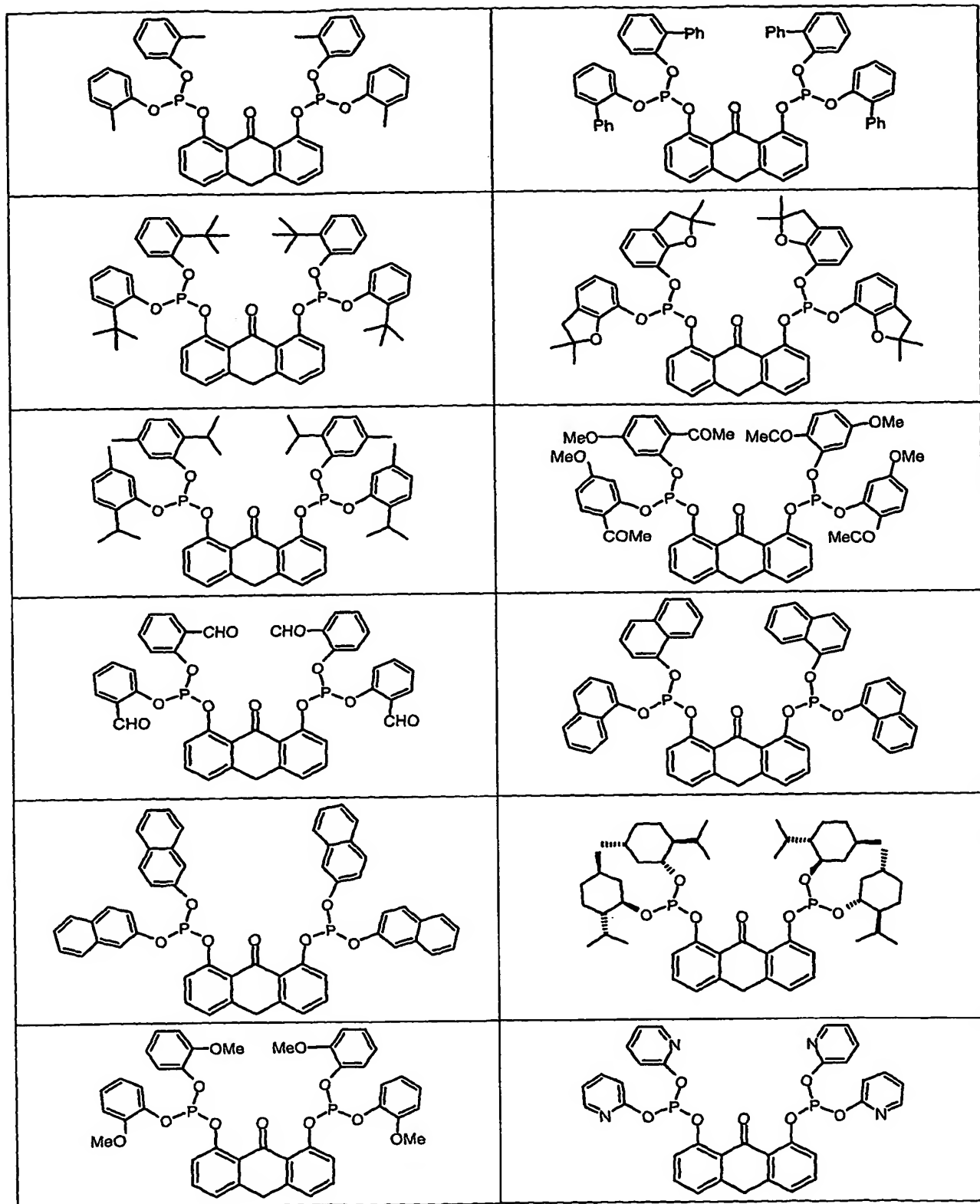


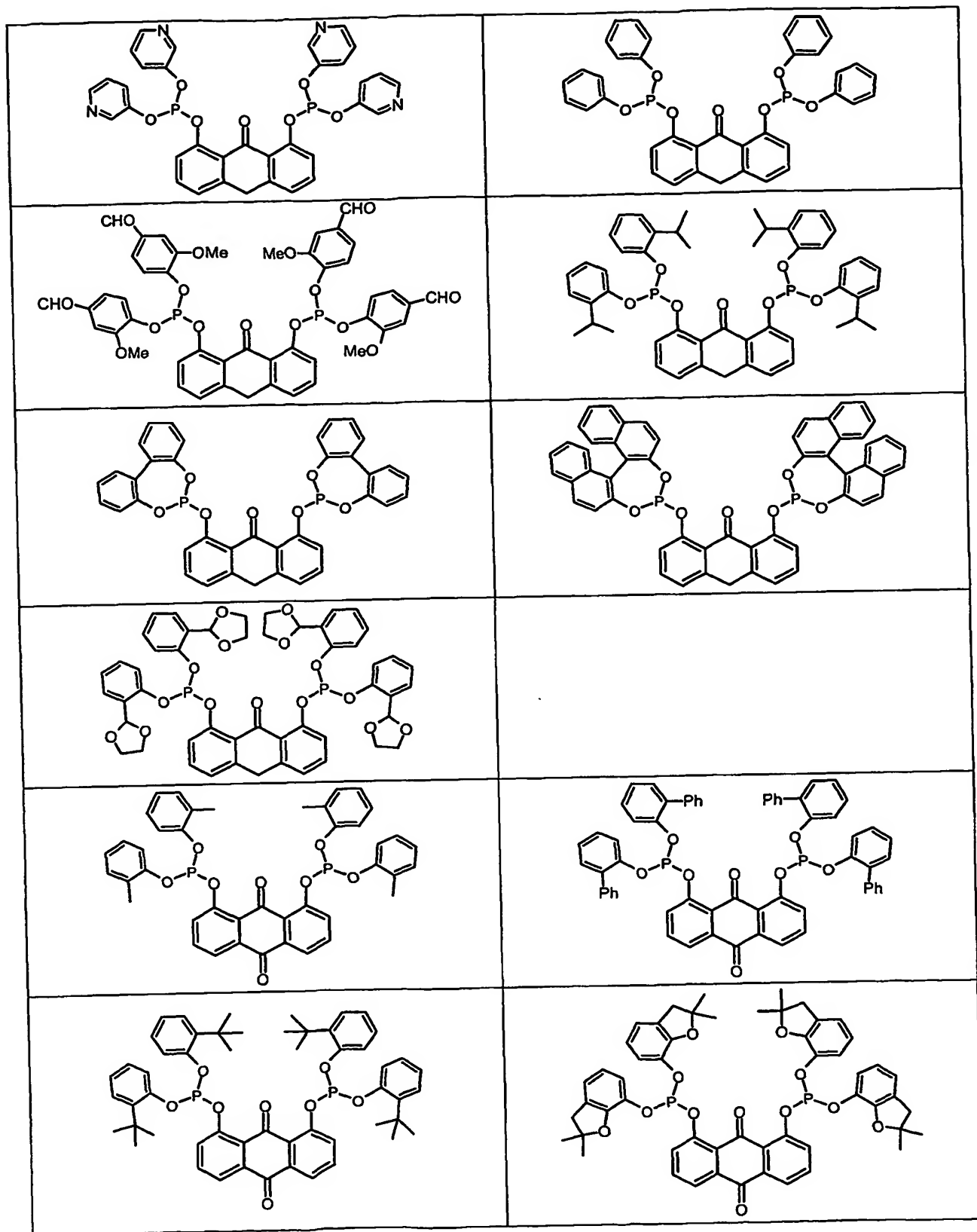


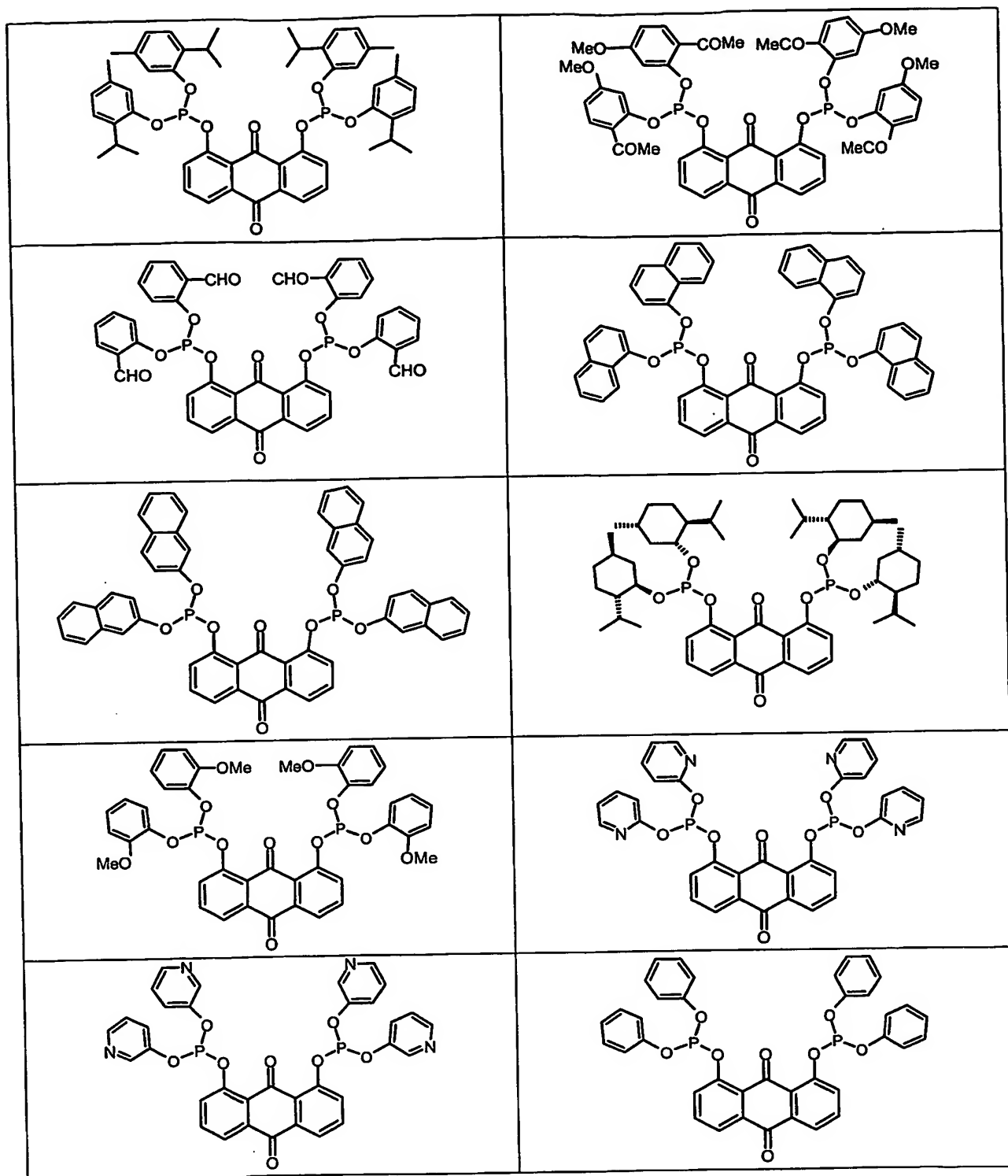


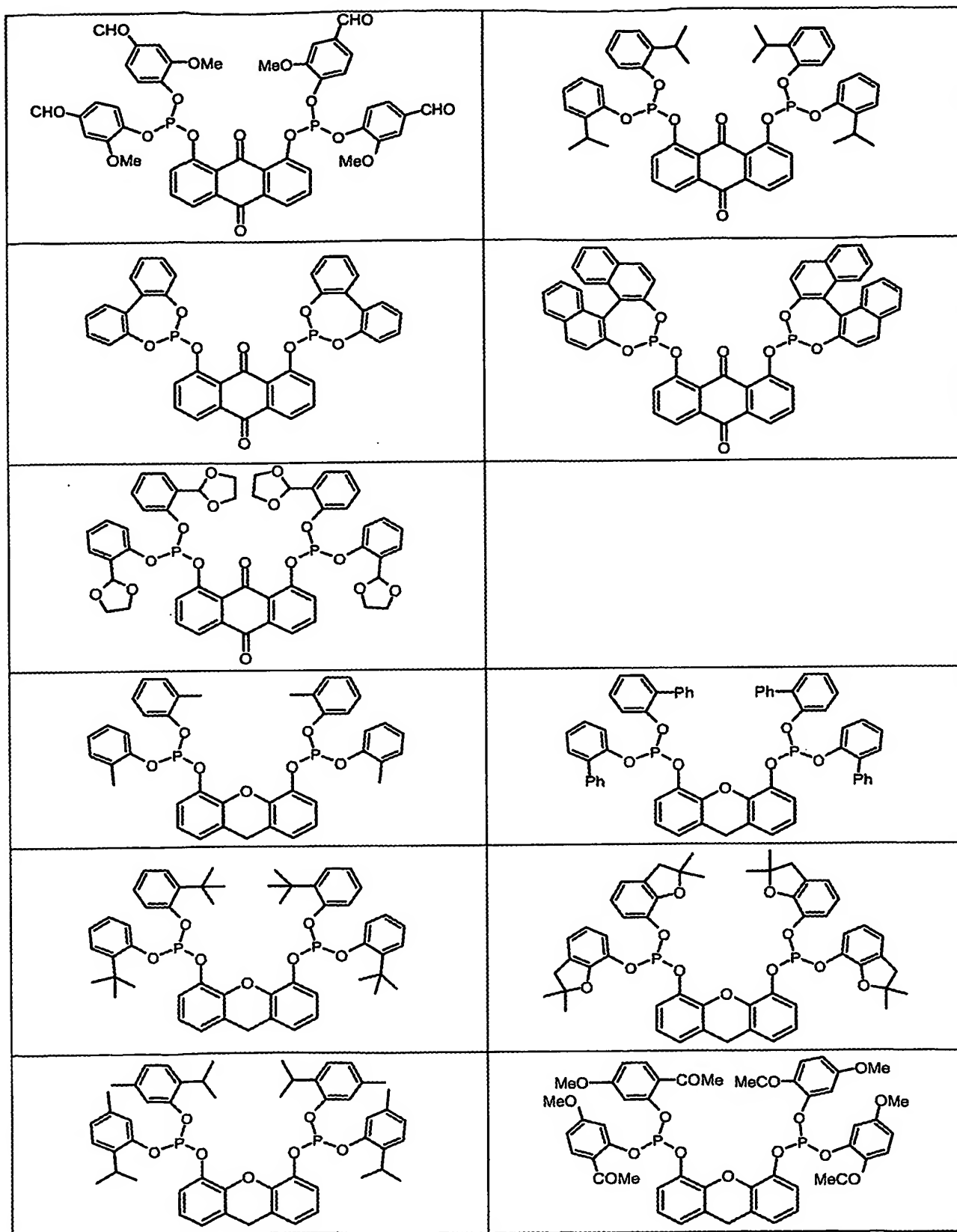


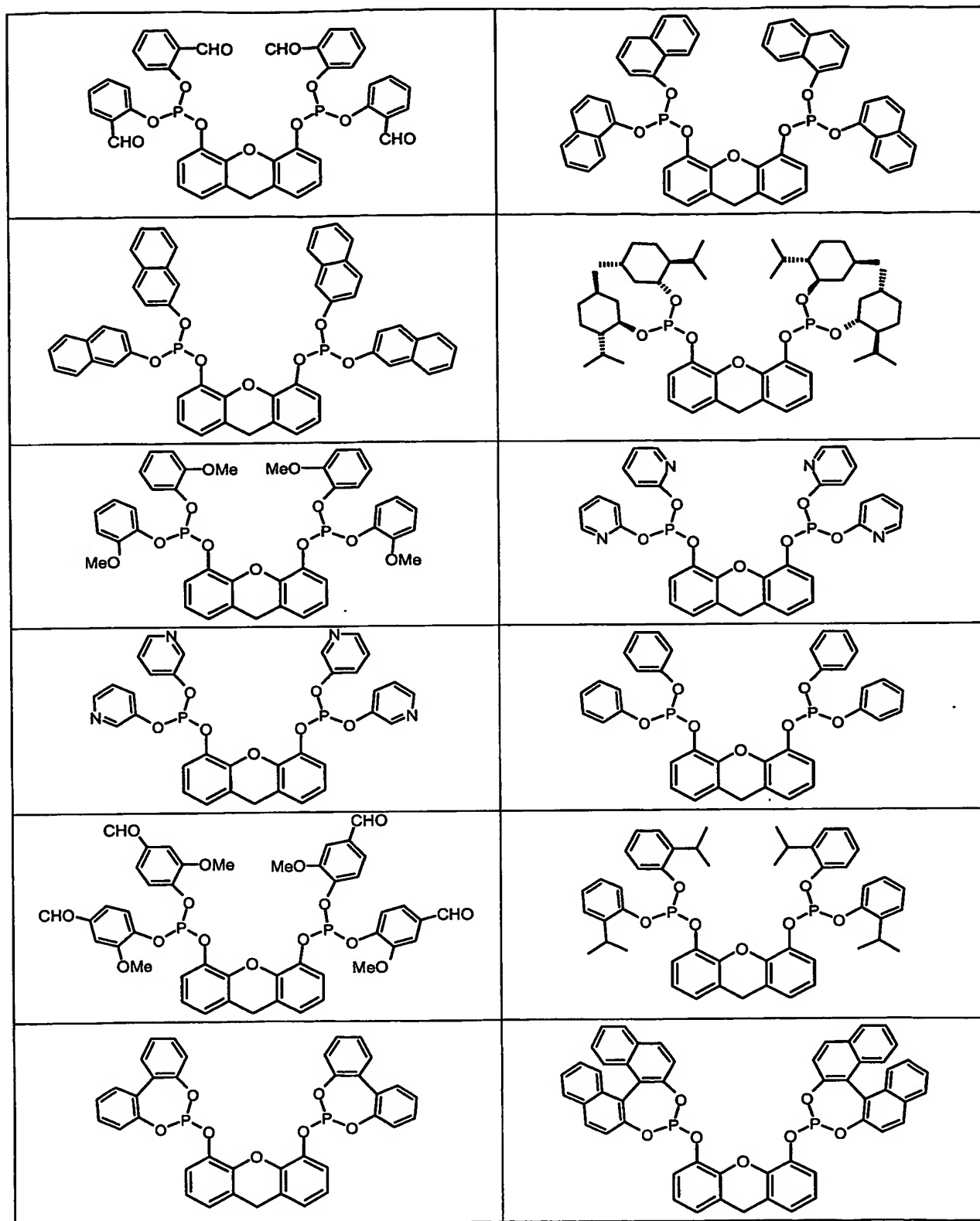


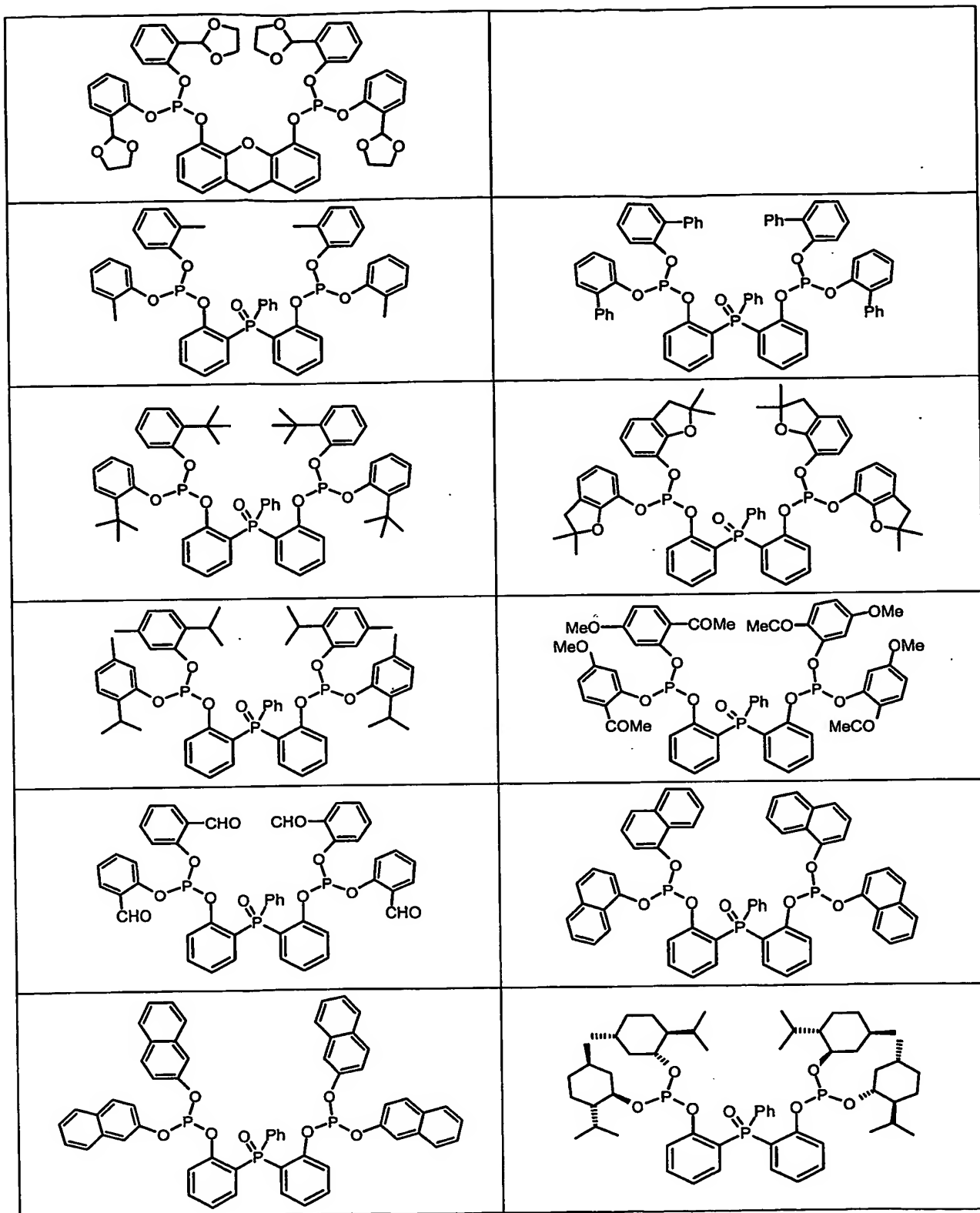


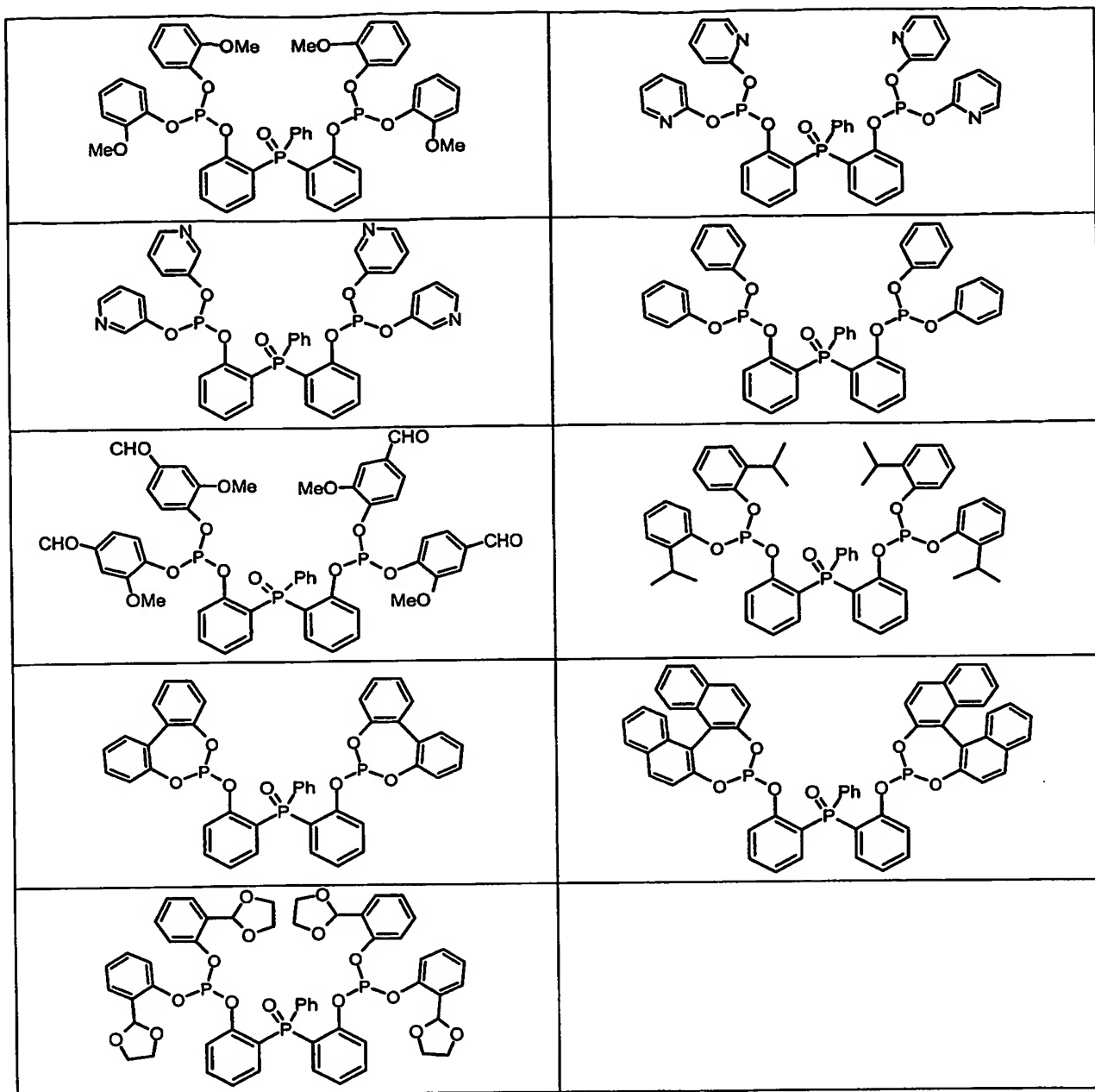












Selon l'invention, le catalyseur correspond, avantageusement, à la formule générale (II):



Dans laquelle:

M est un métal de transition

L_f représente le ligand organique de formule (I)

t représente un nombre compris entre 1 et 4 (bornes incluses)

10 Les métaux qui peuvent être complexés par les ligands organiques de l'invention sont de manière générale tous les métaux de transition des groupes 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b et 8 de la

classification périodique des éléments, telle que publiée dans "Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition (1970-1971)" de The Chemical Rubber Company.

Parmi ces métaux, on peut citer plus particulièrement les métaux on peut mentionner à titre d'exemples non limitatifs, le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.

La préparation des complexes organométalliques comprenant les ligands organiques de l'invention peut être effectuée en mettant en contact une solution d'un composé du métal choisi avec une solution du ligand organique de l'invention.

Le composé du métal peut être dissous dans un solvant.

Le métal peut se trouver dans le composé mis en œuvre, soit au degré d'oxydation qu'il aura dans le complexe organométallique, soit à un degré d'oxydation supérieur.

A titre d'exemple, on peut indiquer que dans les complexes organométalliques de l'invention, le rhodium est au degré d'oxydation (I), le ruthénium au degré d'oxydation (II), le platine au degré d'oxydation (0), le palladium au degré d'oxydation (0), l'osmium au degré d'oxydation (II), l'iridium au degré d'oxydation (I), le cobalt au degré d'oxydation (I), le nickel au degré d'oxydation (0).

Si lors de la préparation du complexe organométallique, le métal est mis en œuvre à un degré d'oxydation plus élevé, il pourra être réduit in situ.

Les complexes organométalliques comprenant les ligands organiques de l'invention peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'hydrocyanation d'oléfines.

Comme métal de transition, les composés des métaux de transition, plus particulièrement les composés du nickel, du palladium, du cobalt, du fer ou du cuivre sont de préférence utilisés.

Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du nickel.

On peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [Ni(CN)_4]$, le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel zéro (appelé également $Ni(cod)_2$) et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis (triphenylphosphine) nickel zéro.

- les composés du nickel comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec celui-ci dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral. On peut citer comme exemples non limitatifs les borohydrures comme le BH_4Na , le BH_4K , la poudre de Zn, le magnésium ou l'hydrogène.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas impératif.

Quand on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent.

Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

Les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique plus particulièrement mis en œuvre dans le présent procédé sont les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthylstyrène, le vinylnaphtalène, le cyclohexène, le méthylcyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

Les pentènenitriles notamment peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant par exemple de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène en nitriles insaturés.

En effet, lors de l'hydrocyanation du butadiène, il se forme avec les pentènenitriles linéaires des quantités non négligeables de méthyl-2-butène-3-nitrile et de méthyl-2-butène-2-nitrile.

Le système catalytique utilisé pour l'hydrocyanation selon le procédé de l'invention peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au ligand conforme à l'invention seule ou dissoute dans un solvant, la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple addition du ligand et du composé du métal de transition dans le milieu réactionnel d'hydrocyanation avant ou après l'addition du composé à hydrocyaner.

La quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie pour obtenir une concentration en mole de métal de transition par mole de composés organiques à hydrocyaner ou isomériser comprise entre 10^{-4} et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre.

La quantité de ligands organiques de l'invention utilisée pour former le catalyseur est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 50 et de préférence de 1 à 10.

Bien que la réaction soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte. Le solvant peut être un solvant du catalyseur qui est miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation. A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques.

Ce solvant peut également être partiellement miscible avec les composés à hydrocyaner, notamment quand le milieu réactionnel est à une température inférieure à la température de réaction. Ainsi, on peut, à de telles températures, obtenir un système biphasique. Dans le cas où le système catalytique est soluble dans ledit solvant, son extraction du milieu réactionnel en est facilitée. De tels solvants partiellement miscibles ou non miscibles peuvent être l'eau ou des sels organiques fondus à caractère ionique. De tels solvants sont utilisés notamment quand le ligand organique comprend des radicaux anioniques le rendant soluble dans les milieux ioniques. Ces radicaux sont par exemple des groupements sulfonates, carbonates, carboxylates, phosphates, ammonium, guanidinium, imidazolium, substituant les radicaux aromatiques du ligand.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 30°C à 120°C. Elle est avantageusement réalisée en milieu monophasique, à la température de réaction.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en œuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines, comme la cyanhydrine de l'acétone ou par tout autre procédé de synthèse connu.

Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse, de mélange de gaz ou sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en œuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que le ligand organique de l'invention, le composé de métal de transition, les éventuels réducteurs et solvants, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie, puis le composé à hydrocyaner est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Quand la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont isolés, par exemple, par distillation.

Un perfectionnement au procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique selon la présente invention concerne notamment l'hydrocyanation desdits composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène et consiste à utiliser un système catalytique conforme à la présente invention avec un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

Les composés à insaturation éthylénique qui peuvent être mis en œuvre dans ce perfectionnement sont de manière générale ceux qui ont été cités pour le procédé de base. Cependant il est plus particulièrement avantageux de l'appliquer à la réaction d'hydrocyanation en

dinitriles des mononitriles aliphatiques à insaturation éthylnique, notamment aux pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.

Ces pentènenitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène et/ou de l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles.

L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyanation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylnique, d'améliorer la linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitriles linéaires par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter l'activité et la durée de vie du catalyseur.

Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

On peut mettre en œuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments. Ces composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, notamment fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, les halogénoalkylacétates, les perhalogénoalkylacétates, notamment fluoroalkylacétates ou perfluoroalkylacétates, les carboxylates et phosphates.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, le trifluoroacétate de zinc, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euprimum, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut également utiliser comme acide de Lewis des composés organométalliques comme le triphénylborane, l'isopropylate de titane.

On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux le triphénylborane et les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, le trifluoroacétate de zinc.

Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 0,5 à 10 mole par mole.

Comme pour la mise en œuvre du procédé de base de l'invention, la solution catalytique
5 utilisée pour l'hydrocyanation en présence d'acide de Lewis peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au milieu réactionnel du ligand de formule (I), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi, de l'acide de Lewis et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants.

10 Il est également possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et notamment en opérant en présence du catalyseur décrit précédemment comportant au moins un ligand de formule (I) et au moins un composé d'un métal de transition, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène, l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles, et plus généralement des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires.

15 Le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en œuvre seul ou en mélange avec d'autres composés.

Ainsi on peut engager du méthyl-2-butène-3-nitrile en mélange avec du méthyl-2-butène-2 nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

20 il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène par HCN en présence d'au moins un ligand de formule (I) et d'au moins un composé d'un métal de transition, plus préférentiellement d'un composé du nickel au degré d'oxydation 0, tel que défini précédemment.

Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la
25 réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la réaction d'isomérisation.

On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

30 La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 60°C à 160°C.

Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite.

35 Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique, le système catalytique utilisé pour l'isomérisation peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition dans un solvant du ligand de formule (I), de la quantité

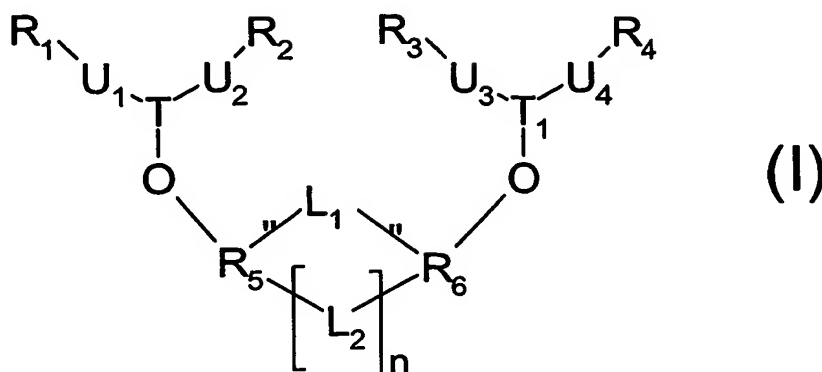
appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple addition de ces divers constituants dans le milieu réactionnel. La quantité de composé du métal de transition et plus particulièrement du nickel utilisée, ainsi que la quantité de ligand de formule (I) sont les mêmes que pour la réaction d'hydrocyanation.

Bien que la réaction d'isomérisation soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte qui pourra être celui de l'extraction ultérieure. C'est notamment le cas lorsqu'un tel solvant a été mis en œuvre dans la réaction d'hydrocyanation du butadiène ayant servi à préparer le milieu soumis à la réaction d'isomérisation. De tels solvants peuvent être choisis parmi ceux qui ont été cités précédemment pour l'hydrocyanation.

La préparation de composés dinitriles par hydrocyanation d'une oléfine comme le butadiène peut être réalisée en utilisant un système catalytique conforme à l'invention pour les étapes de formation des mononitriles insaturés et l'étape d'isomérisation ci-dessus, la réaction d'hydrocyanation des mononitriles insaturés en dinitriles pouvant être mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention ou tout autre système catalytique déjà connu pour cette réaction.

De même, la réaction d'hydrocyanation de l'oléfine en mononitriles insaturés et l'isomérisation de ceux-ci peuvent être réalisées avec un système catalytique différent de celui de l'invention, l'étape d'hydrocyanation des mononitriles insaturés en dinitriles étant mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention.

L'invention a également pour objet des composés organophosphorés répondant à la formule générale I suivante :



Dans laquelle :

T, T₁ identiques ou différents représentent un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine

R₁, R₂, R₃, R₄ identiques ou différents représentent un radical aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique substitué ou non comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non et pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, les radicaux R₁, et R₂ d'une part, R₃ et R₄ d'autre part peuvent être reliés entre eux par une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée ou un hétéroatome ;

U₁, U₂, U₃, U₄ identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou un radical de formule NR dans laquelle R désigne un radical monovalent alkyle, aryle, cycloalkyle, sulfonyl ou carbonyle,

R₅, R₆ identiques ou différents représentent un groupe aryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et/ou un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non, substitués ou non;

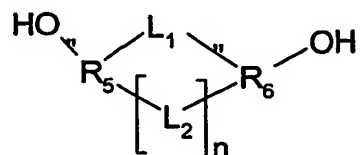
n est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;

L₁, quand n est égal à 0, représente un radical divalent choisi dans le groupe comprenant les groupements NR₇, PR₈, SiR₉, R₁₀, BR₁₁, S, POR₁₂, SO₂, CO dans lesquels R₇ a la signification de R indiquée ci-dessus, R₈ et R₁₂ peuvent représenter le radical OR₁₃; et R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent des radicaux alkyles, aryles ou cycloalkyles ;

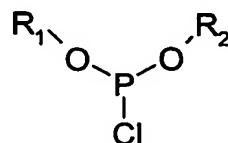
L₁, L₂ quand n est égal à 1, identiques ou différents représentent une liaison covalente, un radical choisi dans le groupe comprenant les groupements O, NR₇, PR₈, SiR₉, R₁₀, BR₁₁, S, POR₁₂, SO₂, CO, -CR₁₄R₁₅-, dans lesquels R₇ a la signification de R indiquée ci-dessus, R₈ et R₁₂ peuvent représenter le radical OR₁₃, et R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ et R₁₅ représentent des radicaux alkyles, aryles ou cycloalkyles, R₁₄ et R₁₅ pouvant également représenter l'atome d'hydrogène.

Elles concernent notamment les composés organophosphorés listés dans le tableau II ci-dessus.

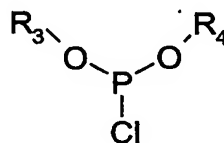
Ces composés sont obtenus notamment par mélange d'une solution dans le toluène d'un composé diphenol répondant à la structure de formule suivante :



Avec une solution toluénique d'une chlorophosphite de formules suivantes :



et/ou



Dans les formules ci-dessus les symboles ont les mêmes significations que dans la formule I.

Le mélange est maintenu sous agitation pendant plusieurs heures (de l'ordre de 8 à 15 heures) à température ambiante (comprise entre 15°C et 30°C). Le composé organophosphoré est récupéré par exemple par filtration du mélange.

Ce mode opératoire de préparation est donné uniquement à titre d'exemple et indicatif. D'autres procédés de fabrication peuvent être utilisés sans sortir du cadre de l'invention.

Par ailleurs, les phénols et chlorophosphites sont généralement disponibles commercialement ou peuvent être synthétisés par les procédés classiques et décrits d'obtention de ces composés.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Dans les exemples les abréviations utilisées ont les significations indiquées ci-dessous.

cod : 1,5-cyclooctadiène.

eq : équivalent.

3PN : 3-pentènenitrile.

4PN : 4-pentènenitrile.

5 3+4PN : 3PN + 4PN.

TT (Y) : taux de transformation du produit à hydrocyaner Y correspondant au rapport du nombre de moles transformées de Y sur le nombre de moles initiales de Y.

10 Linéarité (L) : rapport du nombre de moles d'adiponitrile (AdN) formées au nombre de moles de dinitriles formées (somme des moles de AdN, éthylsuccinonitrile (ESN) et méthylglutaronitrile (MGN)).

CPG : chromatographie phase gazeuse.

ml : millilitre.

mol : mole.

mmol : millimole.

15

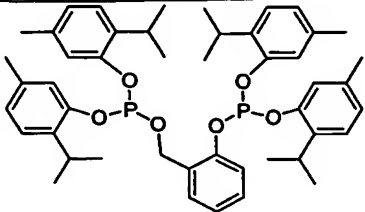
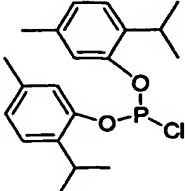
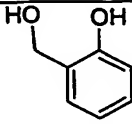
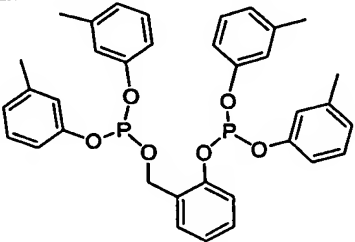
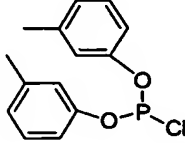
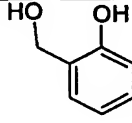
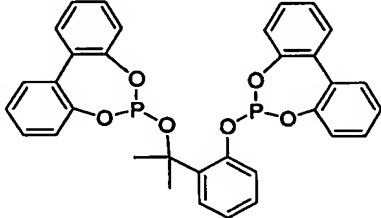
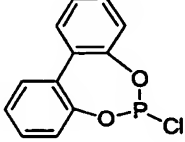
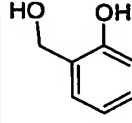
Les différents produits conformes à l'invention peuvent être préparés selon l'un des deux modes opératoires suivants :

Mode opératoire I :

20 On utilise un phosphochloridite préparé à partir d'un dérivé du phénol ou du biphénol et de PCl_3 selon un mode opératoire classique (voir par exemple la méthode décrite par G. Buisman et Al. dans Tetrahedron, Asymmetry, vol 4, (7), pp 1625-1634 (1993)), et un diol disponible commercialement. La procédure générale suivante est représentative :

25 Sous argon, dans un réacteur de 100 ml sont dissous 6 mmol de phosphorochloridite dans 20 ml de toluène anhydre. La solution est agitée à -10°C . Une solution de 3 mmol de diol et de 10 mmol de triéthylamine dans 20 ml de toluène anhydre est introduite goutte à goutte dans le milieu réactionnel maintenu à -10°C : un précipité blanc se forme. La suspension est maintenue sous agitation vigoureuse pendant 18 h à 25°C , puis filtrée sous argon sur un lit d'alumine basique. Après rinçage au toluène, le filtrat est concentré sous pression réduite pour conduire au produit
30 désiré, utilisé sans autre purification.

Les ligands suivants ont été préparés selon le mode opératoire décrit ci-dessus :

Exemple	Ligand	Structure	Phosphochloridite	Diol
1	A			
2	B			
3	C			

5 Mode opératoire II :

On utilise un phosphoramidite préparé à partir de Cl_2PNEt_2 (disponible commercialement) et d'un phénol substitué ou non selon le mode opératoire suivant :

- 10 A un mélange de Cl_2PNEt_2 (0.20 mol) et de triéthylamine (0.44 mol) dans du toluène (800 ml) à 0°C, on ajoute lentement sous forte agitation une solution du phénol (0.40 mol) dans du toluène (100 ml). On observe la formation d'un précipité blanc. On laisse remonter à température ambiante et on agite toujours vigoureusement pendant 2 h. Le mélange est ensuite filtré sur un lit de silice et concentré sous vide pour donner le phosphoramidite $(\text{ArO})_2\text{PNEt}_2$ avec une pureté supérieure à 95%.

- 15 On utilise par ailleurs un diol disponible commercialement. La procédure générale suivante est représentative :

Sous argon, dans un réacteur de 100 ml sont introduit 6 mmol de phosphoramidite dans 20 ml de toluène anhydre. La solution est agitée à 0°C, et on y ajoute 7.5 ml d'une solution 2M d'acide chlorhydrique dans l'éther en 30 min. On observe la formation d'un précipité blanc, et on agite 1 h à température ambiante. Une solution de 3 mmol de diol et de 10 mmol de triéthylamine dans

20 ml de toluène anhydre est ensuite introduite goutte à goutte dans le milieu réactionnel refroidi à -10°C. La suspension est maintenue sous agitation vigoureuse pendant 18 h à 25°C, puis filtrée sous argon sur un lit d'alumine basique. Après rinçage au toluène, le filtrat est concentré sous pression réduite pour conduire au produit désiré, utilisé sans autre purification.

5

Les ligands suivants ont été préparés selon le mode opératoire décrit ci-dessus :

Exemple	Ligand	Structure	Phosphoramidite	Diol
4	D			
5	E			
6	F			
7	G			

Exemples d'hydrocyanation du 3-pentènenitrile (3PN) en adiponitrile (AdN).

10 Le mode opératoire général utilisé est le suivant :

Sous atmosphère d'argon, dans un tube en verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement

- le ligand (2,5 eq),
- 1.21 g (15 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre,
- 138 mg (0,5 mmol ; 1 eq) de Ni(cod)₂ et

15

- L'acide de Lewis (0,5 mmol ; 1 eq).

Le mélange est porté, sous agitation, à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection, le pousse-seringue est stoppé. Le mélange est refroidi à température ambiante, dilué à

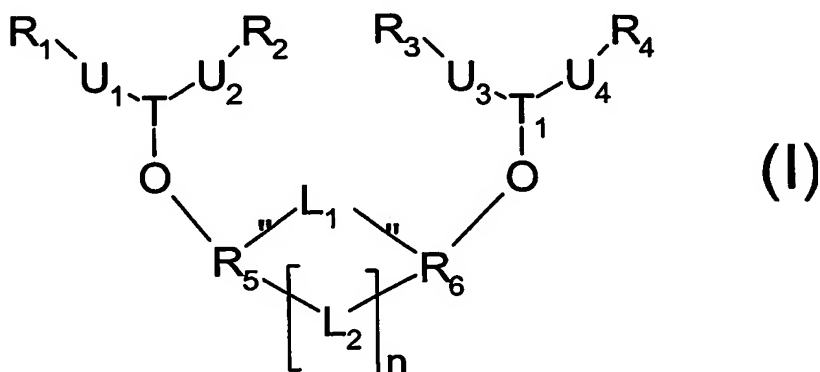
5 l'acétone et analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Exemple	Ligand	Acide de Lewis	TT (3PN)	Linéarité
8	A	ZnCl ₂	64%	70%
9	B	ZnCl ₂	14%	71%
10	C	ZnCl ₂	20%	73%
11	D	ZnCl ₂	44%	76%
12	E	ZnCl ₂	11%	72%
13	E	CoCl ₂	32%	74%
14	F	ZnCl ₂	16%	67%
15	G	ZnCl ₂	48%	80%
16	G	YCl ₃	64%	88%

REVENDICATIONS

1. Procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organique caractérisé en ce que le ligand organique correspond à la formule générale I suivante :



Dans laquelle :

T, T₁ identiques ou différents représentent un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine

R₁, R₂, R₃, R₄ identiques ou différents représentent un radical aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique substitué ou non comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non et pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, les radicaux R₁, et R₂ d'une part, R₃ et R₄ d'autre part peuvent être reliés entre eux par une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée ou un hétéroatome ;

U₁, U₂, U₃, U₄ identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou un radical de formule NR dans laquelle R désigne un radical monovalent alkyle, aryle, cycloalkyle, sulfonyle ou carbonyle,

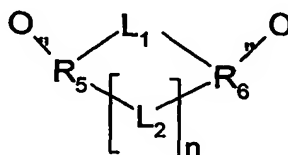
R₅, R₆ identiques ou différents représentent un groupe aryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et/ou un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non, substitués ou non;

n est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;

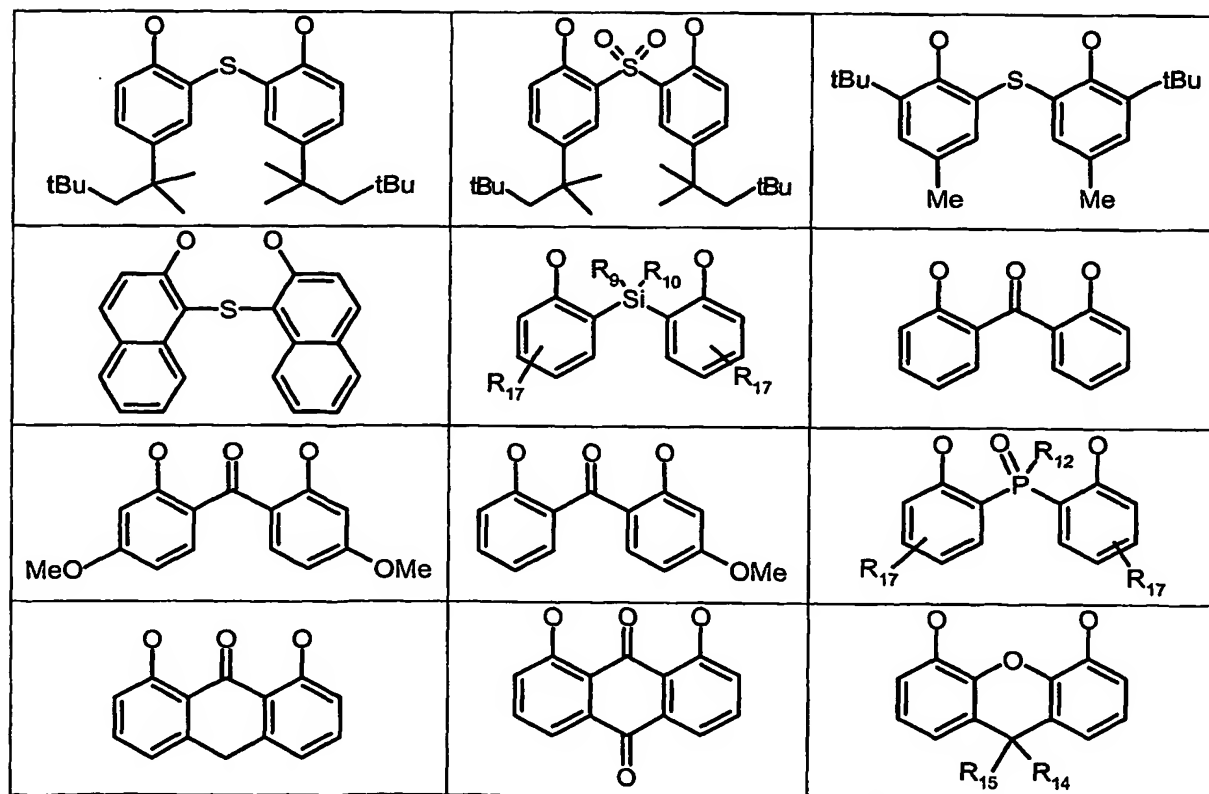
L₁, quand n est égal à 0, représente un radical divalent choisi dans le groupe comprenant les groupements NR₇, PR₈, SiR₉, R₁₀, BR₁₁, S, POR₁₂, SO₂, CO dans lesquels R₇ a la signification de R indiquée ci-dessus, R₈ et R₁₂ peuvent représenter le radical OR₁₃; et R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent des radicaux alkyles, aryles ou cycloalkyles ;

L₁, L₂ quand n est égal à 1, identiques ou différents représentent une liaison covalente, un radical choisi dans le groupe comprenant les groupements O, NR₇, PR₈, SiR₉, R₁₀, BR₁₁, S, POR₁₂, SO₂, CO, -CR₁₄R₁₅-, dans lesquels R₇ a la signification de R indiquée ci-dessus, R₈ et R₁₂ peuvent représenter le radical OR₁₃, et R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ et R₁₅ représentent des radicaux alkyles, aryles ou cycloalkyles, R₁₄ et R₁₅ pouvant également représenter l'atome d'hydrogène.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le ligand organique de formule générale I comprend une structure :

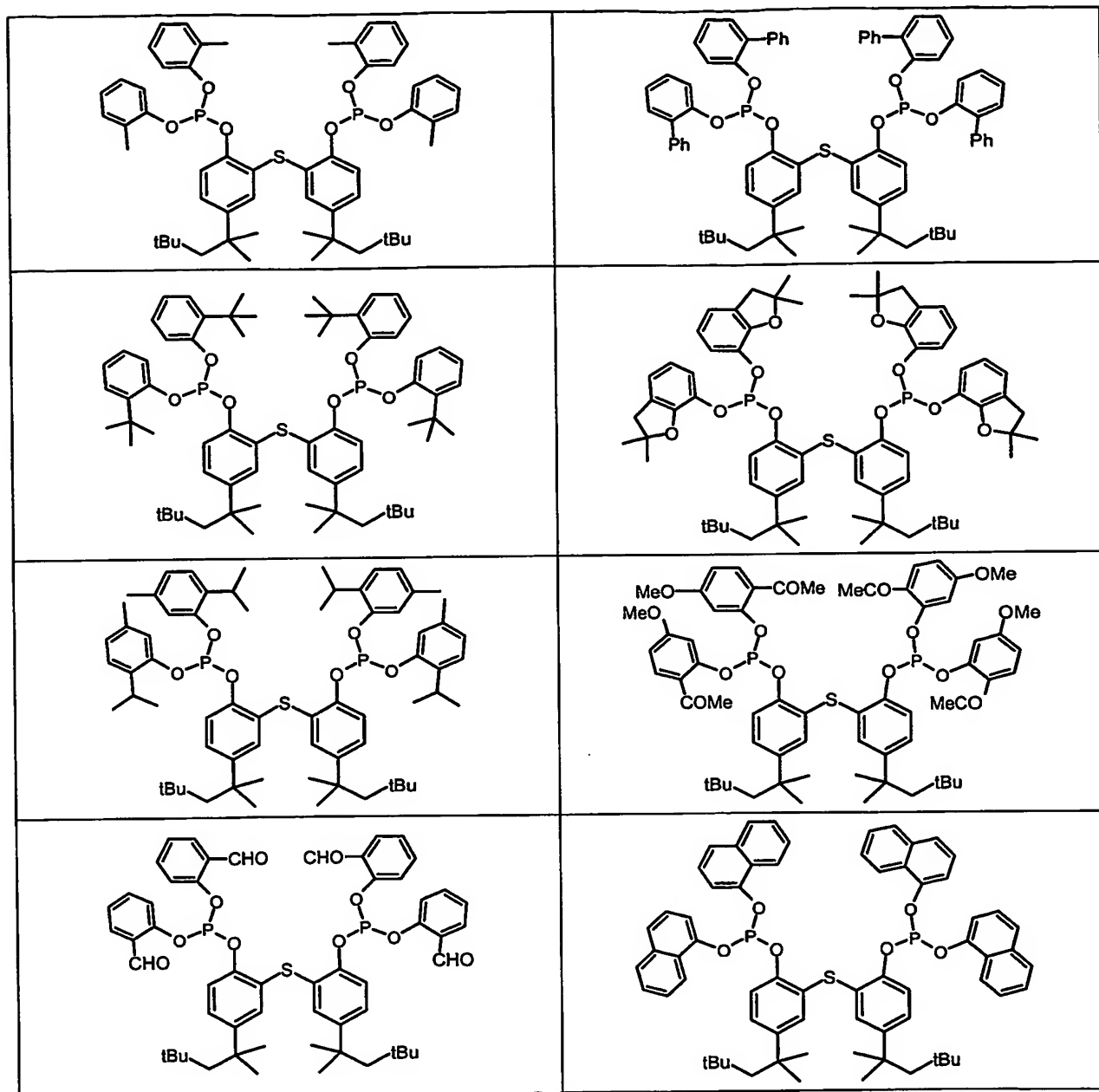


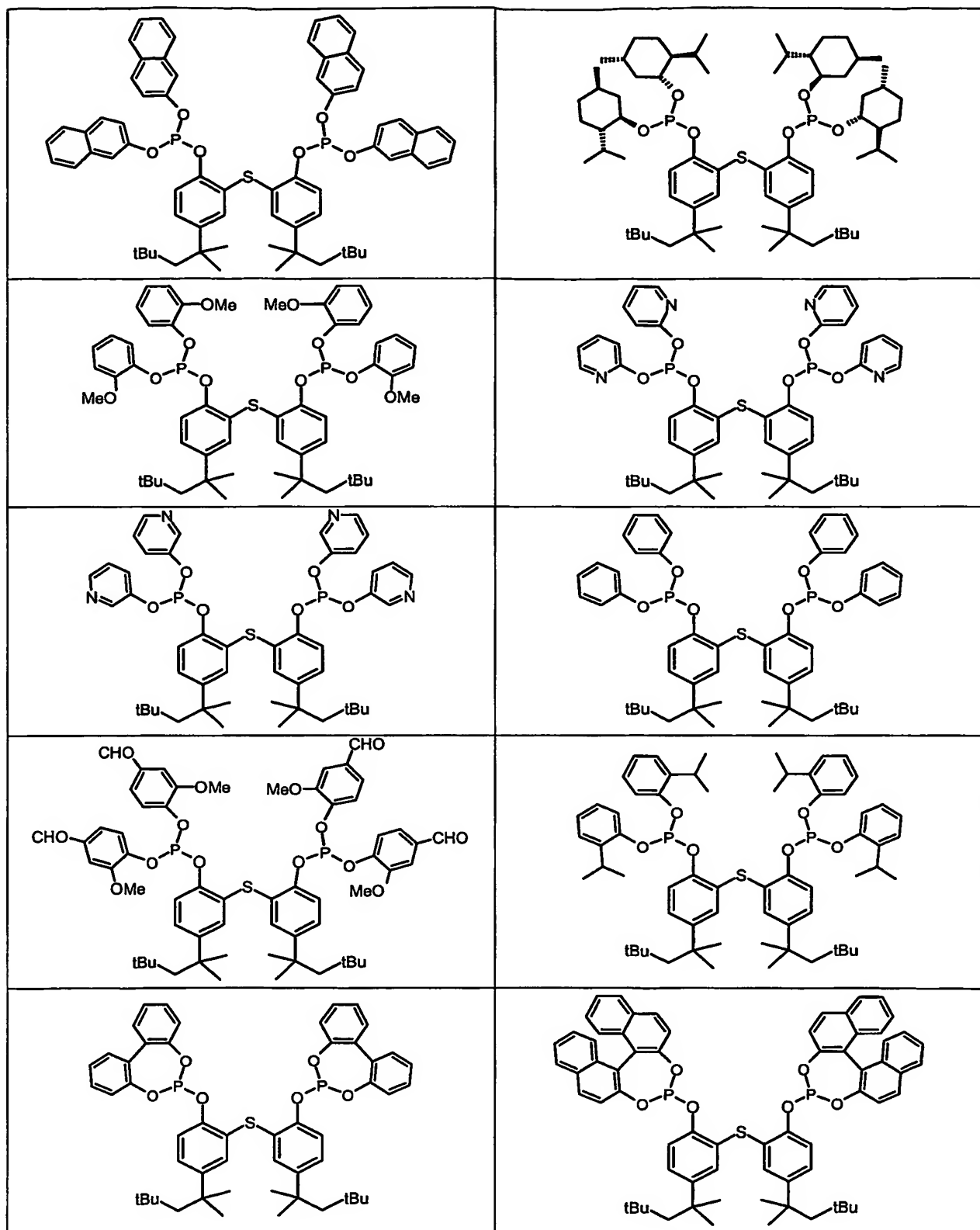
choisie dans le groupe comprenant les structures suivantes :

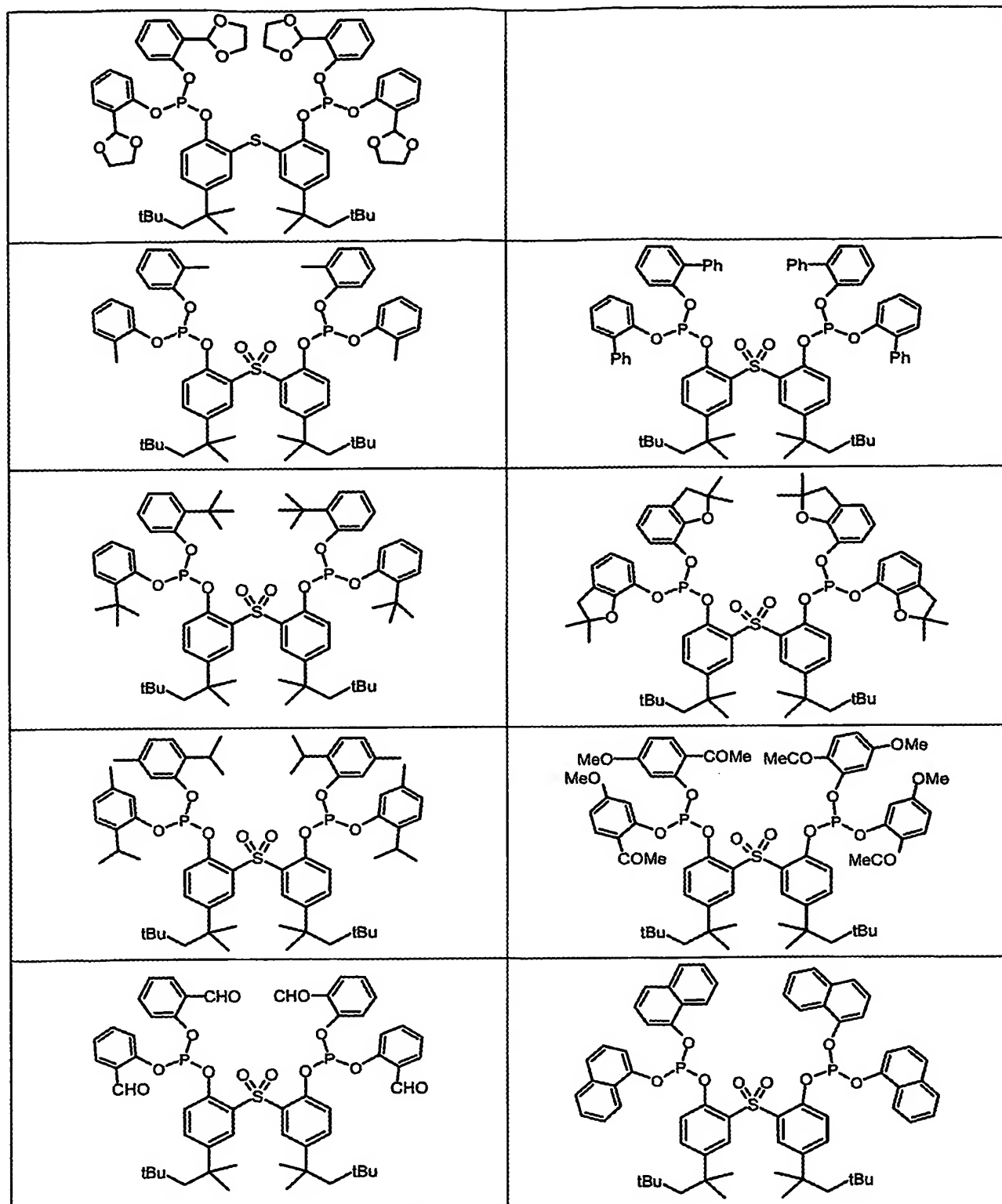


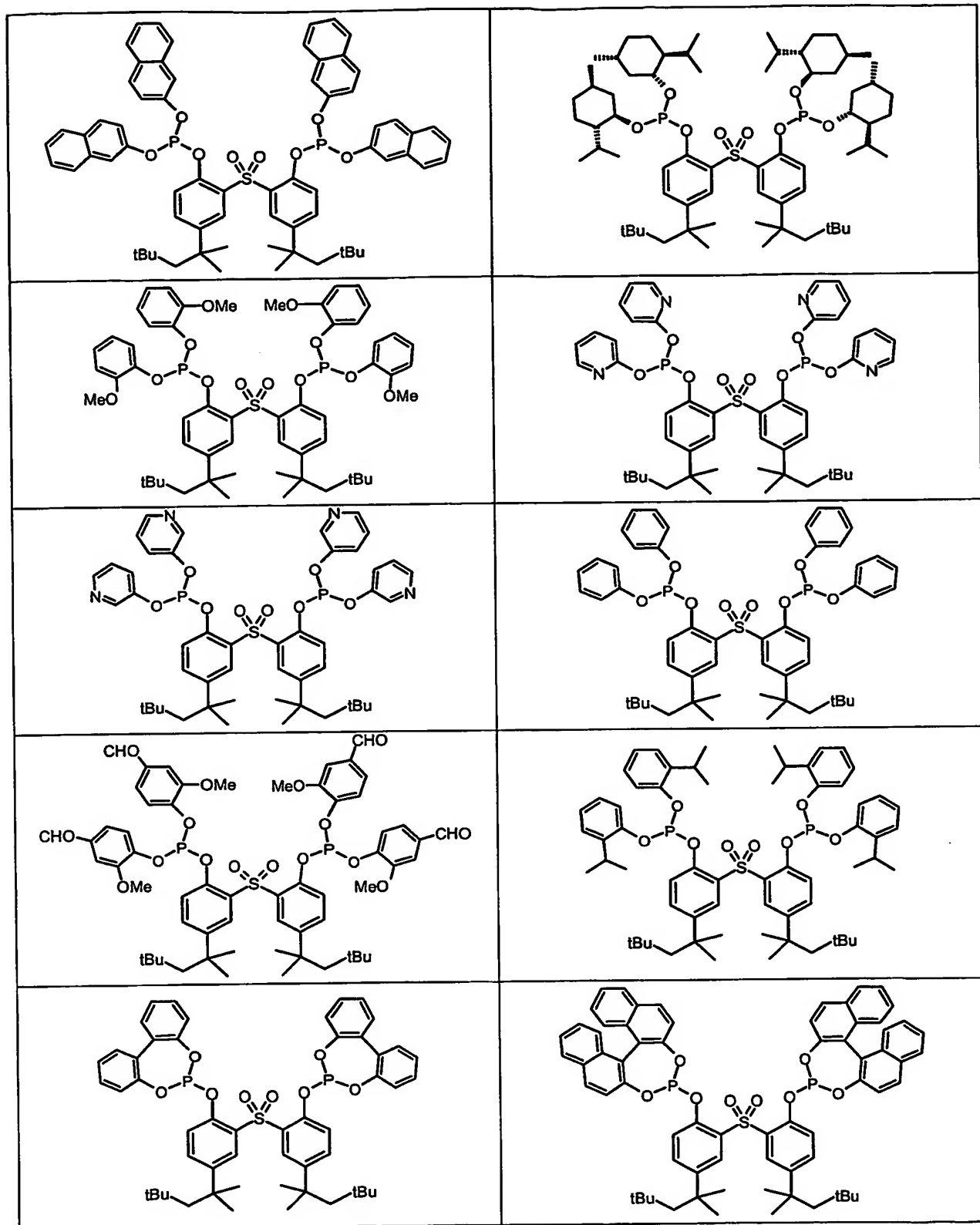
Dans lesquelles R₁₇ représentent un radical alkyle, aryle, halogène, alkoxy, thiol, cyano, nitro, aryloxy, alkoxy-carbonyl, acyle, formyle.

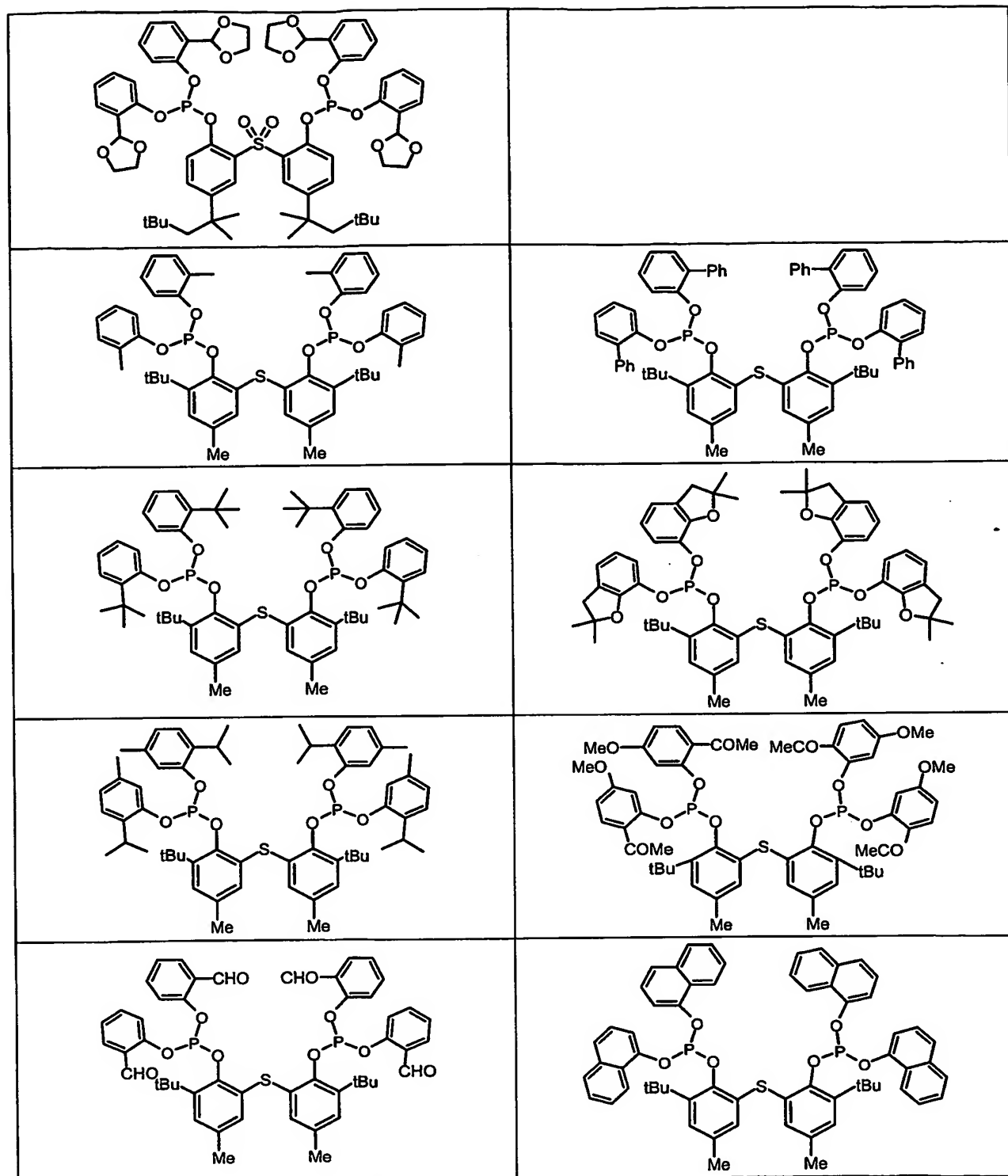
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le ligand organique de formule I est choisi dans le groupe comprenant :

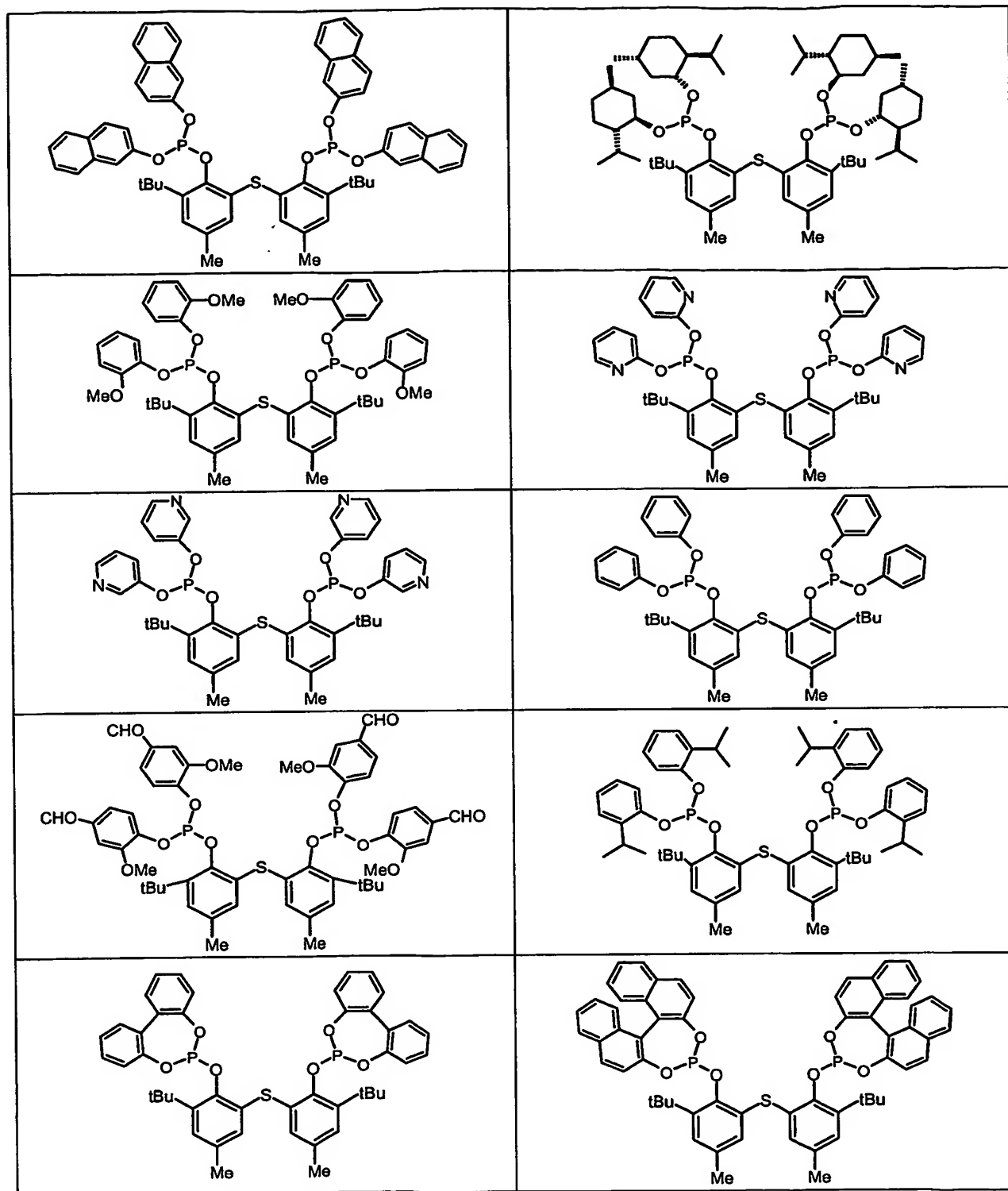


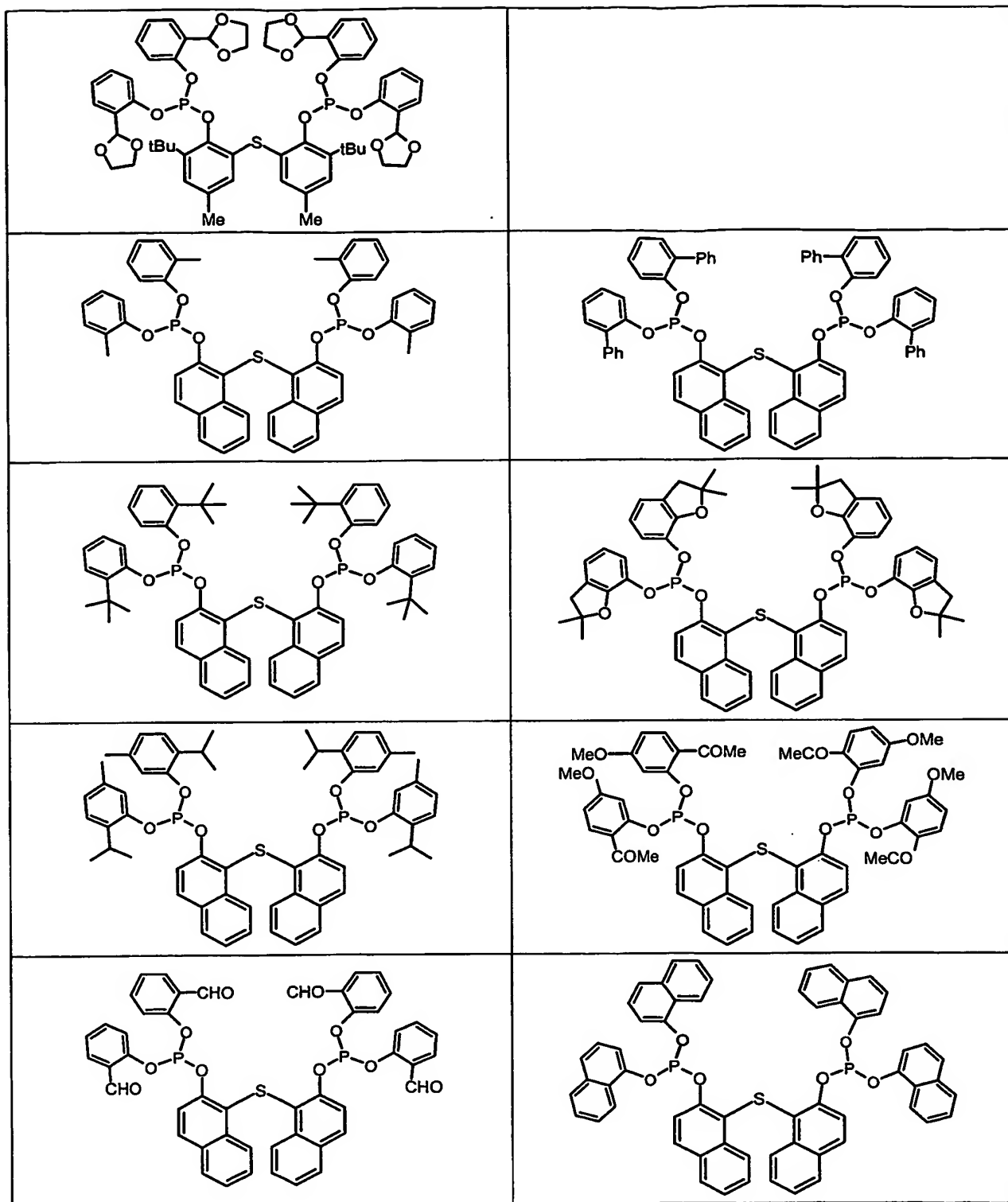


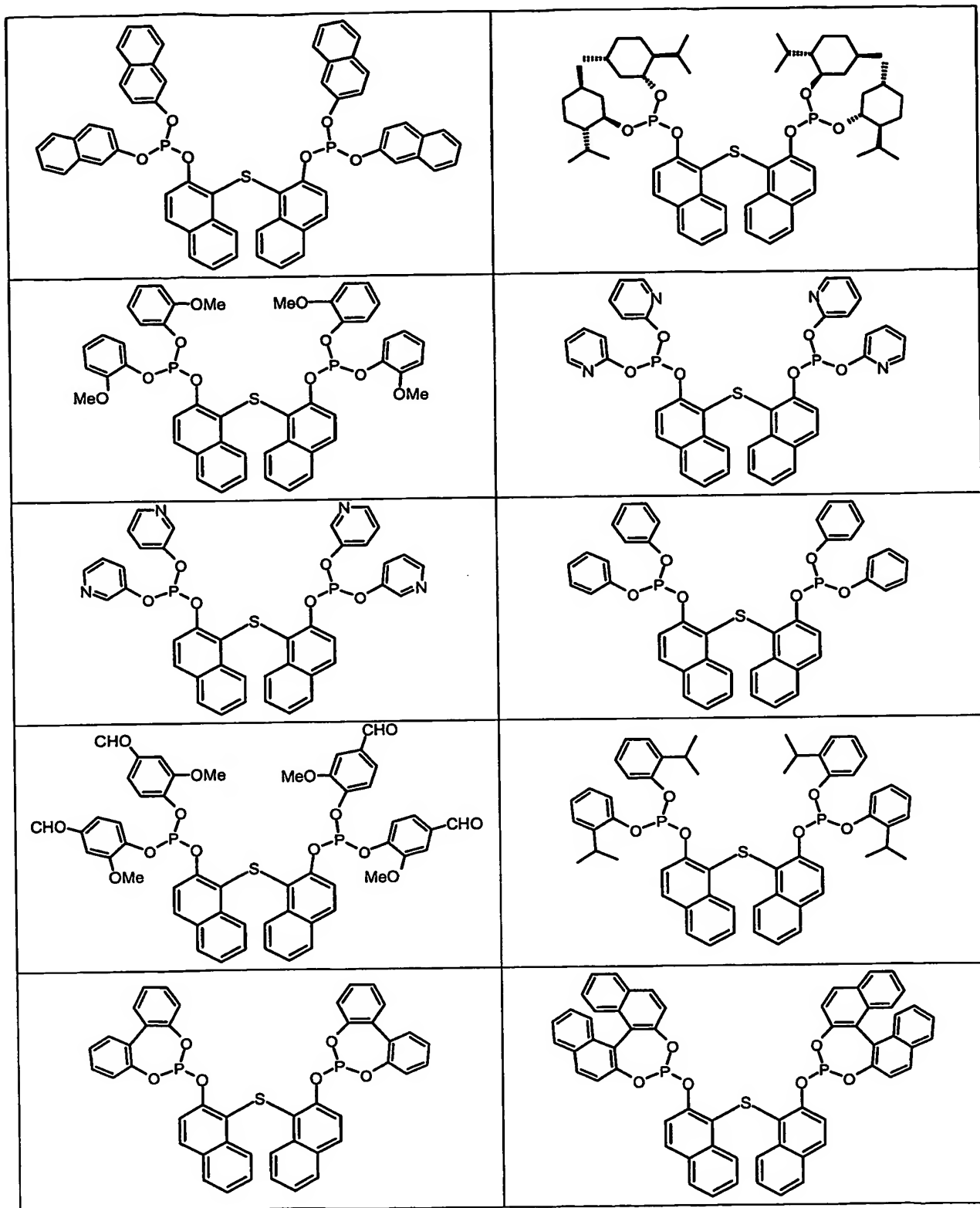


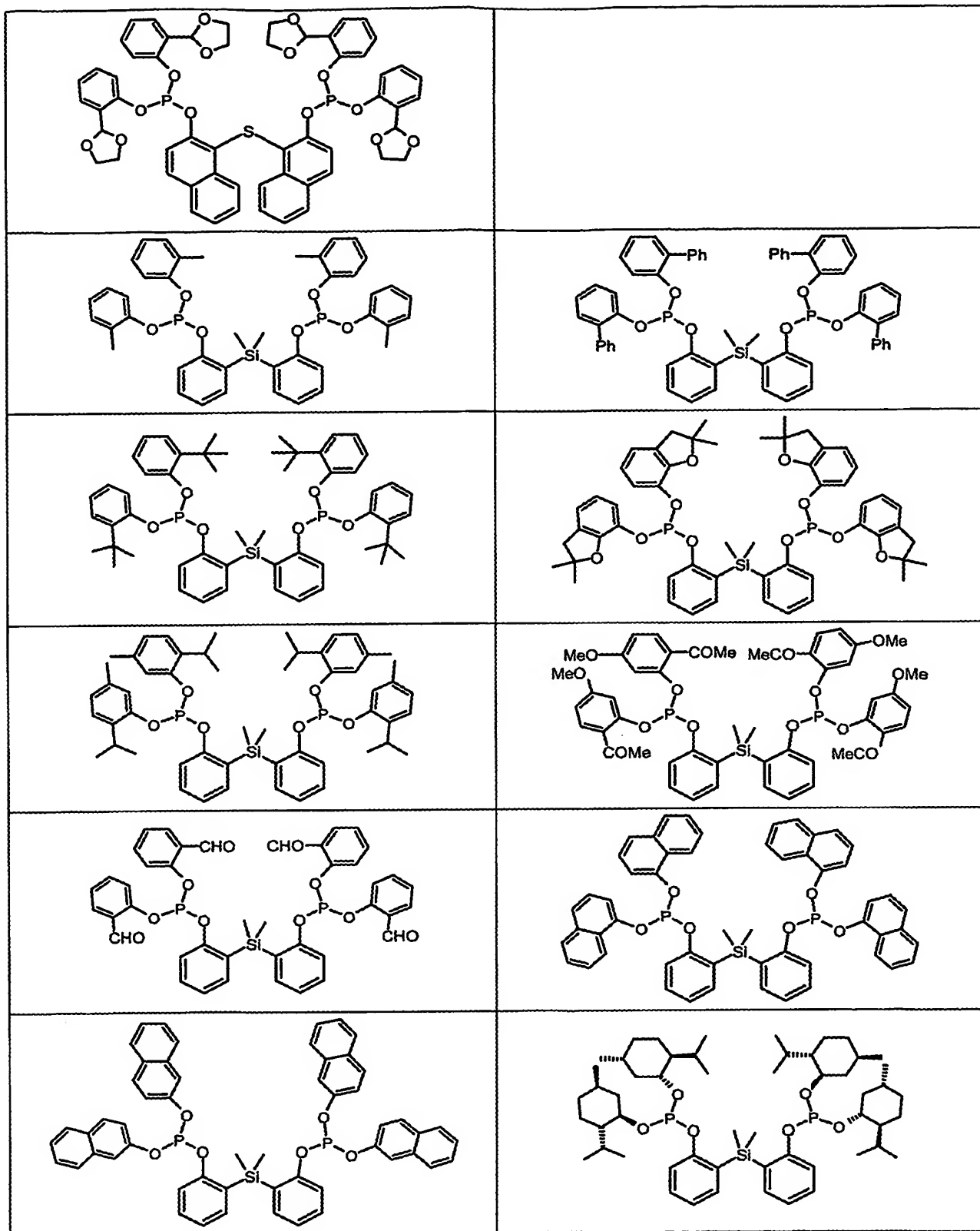


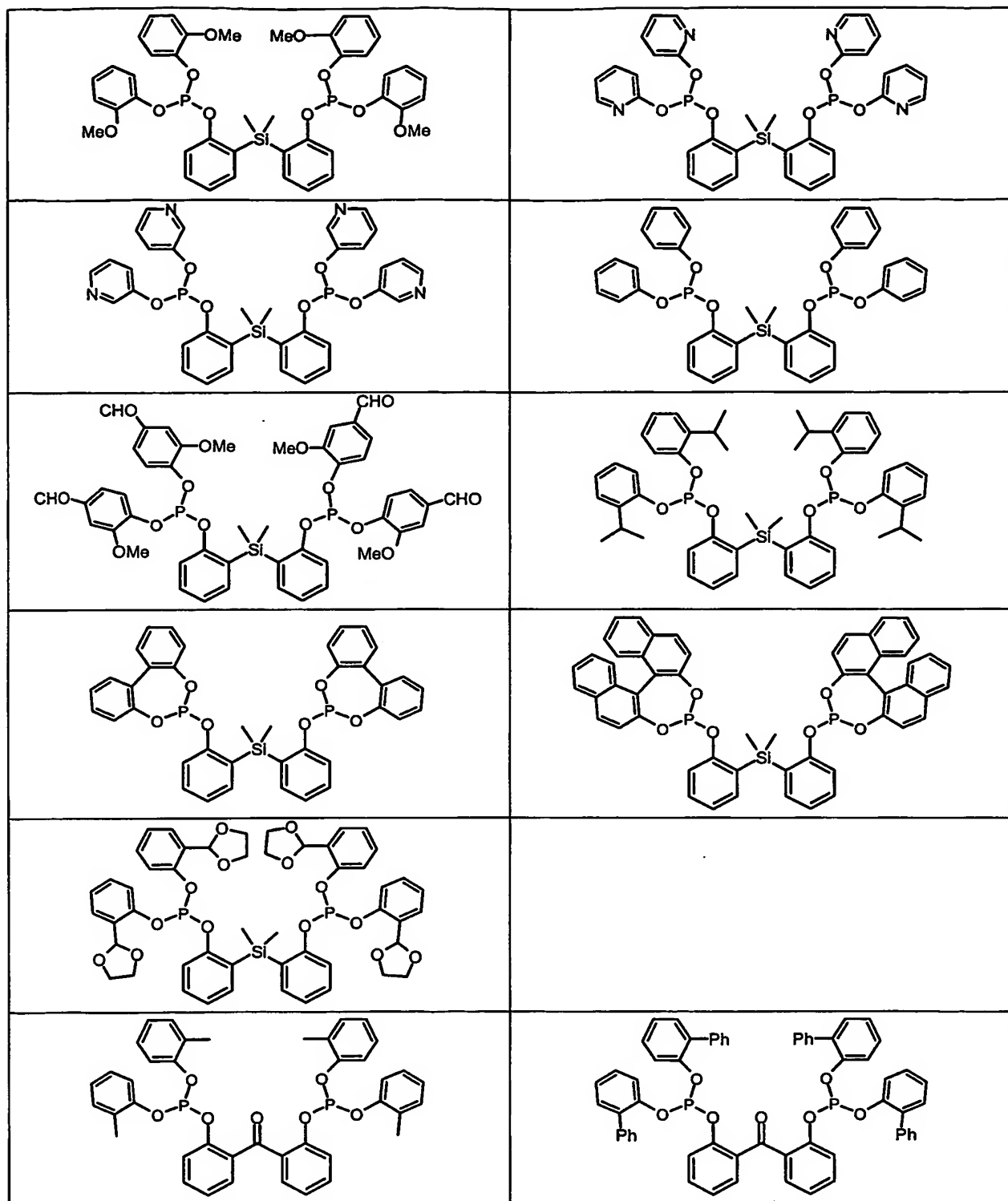


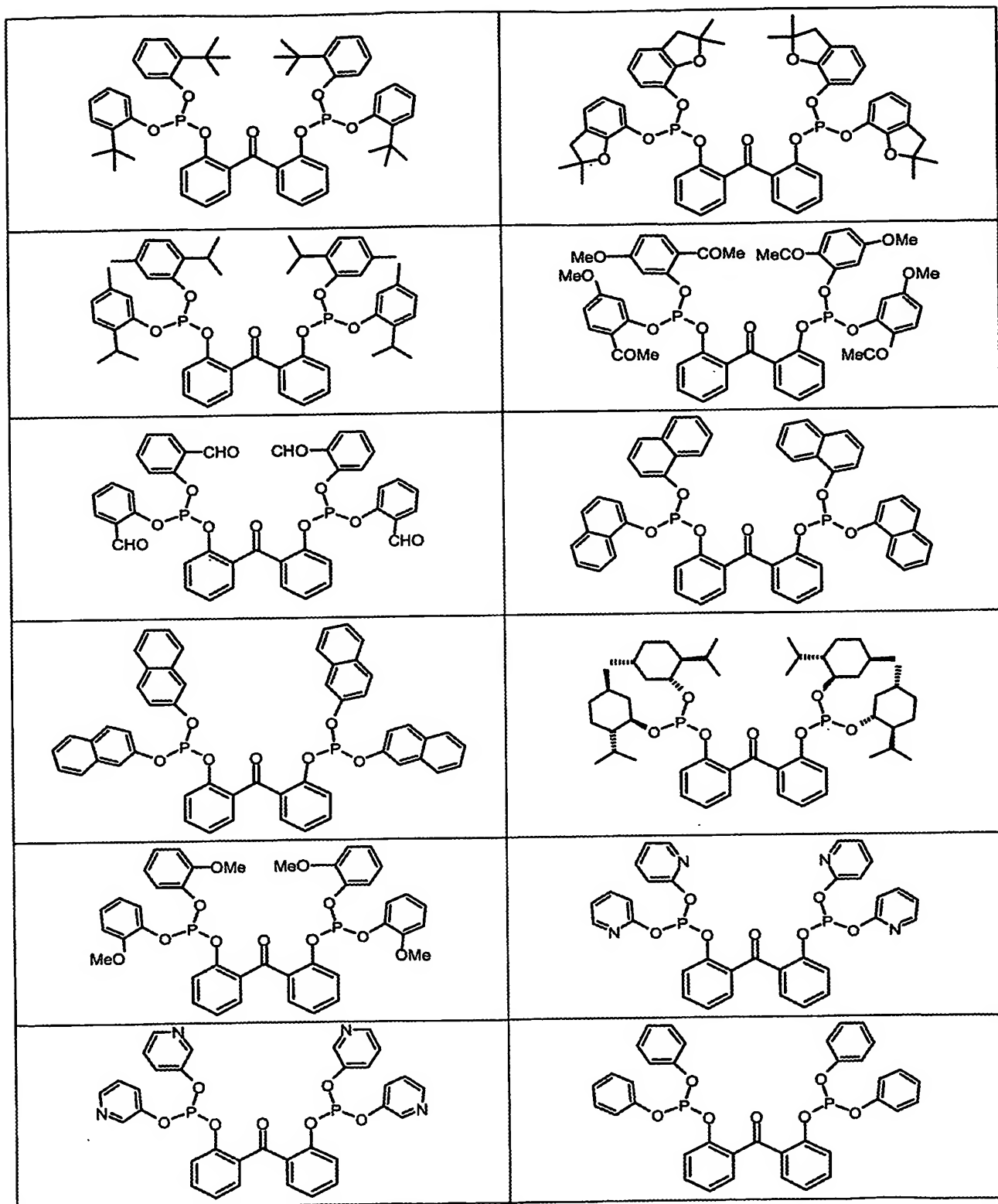


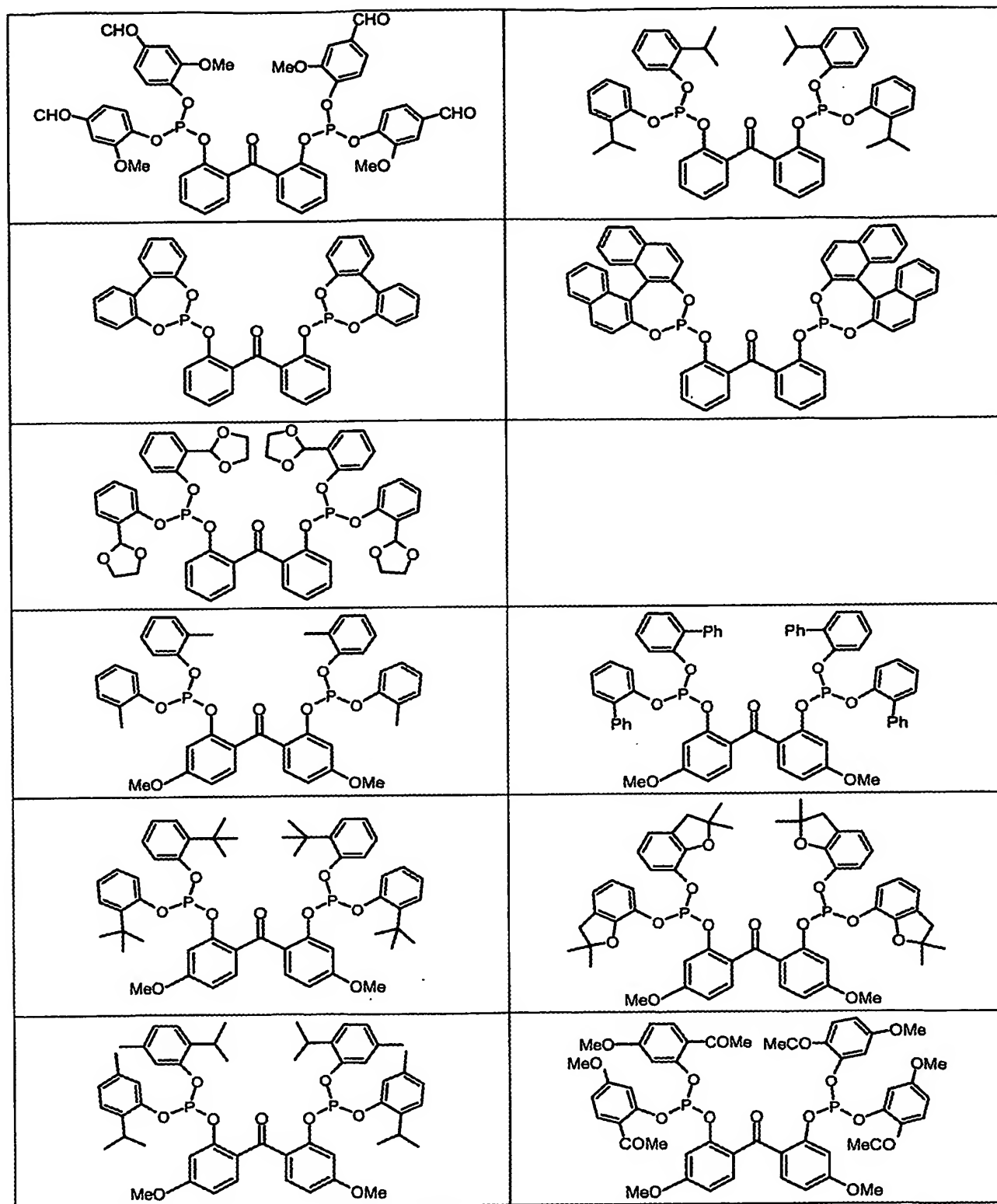


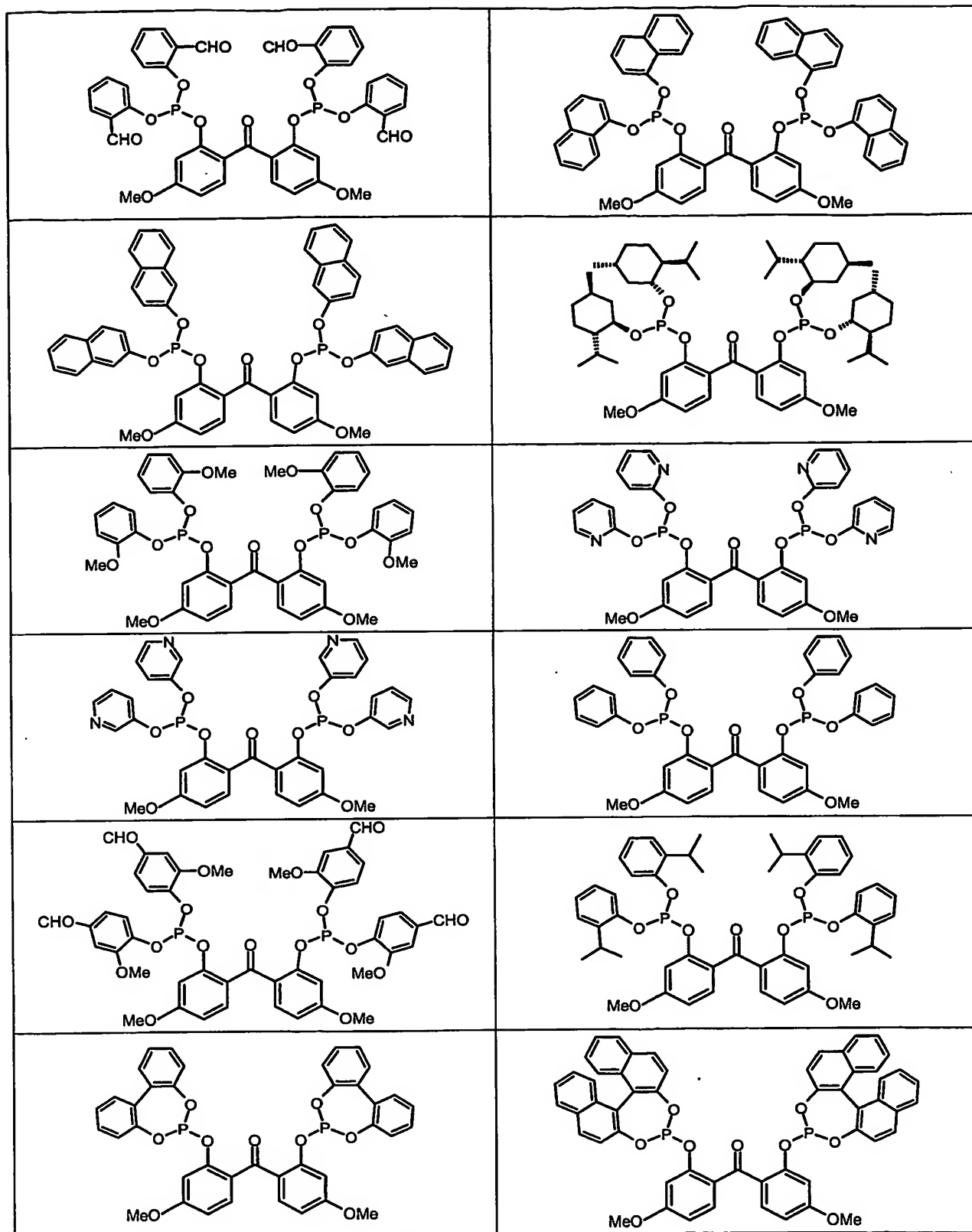


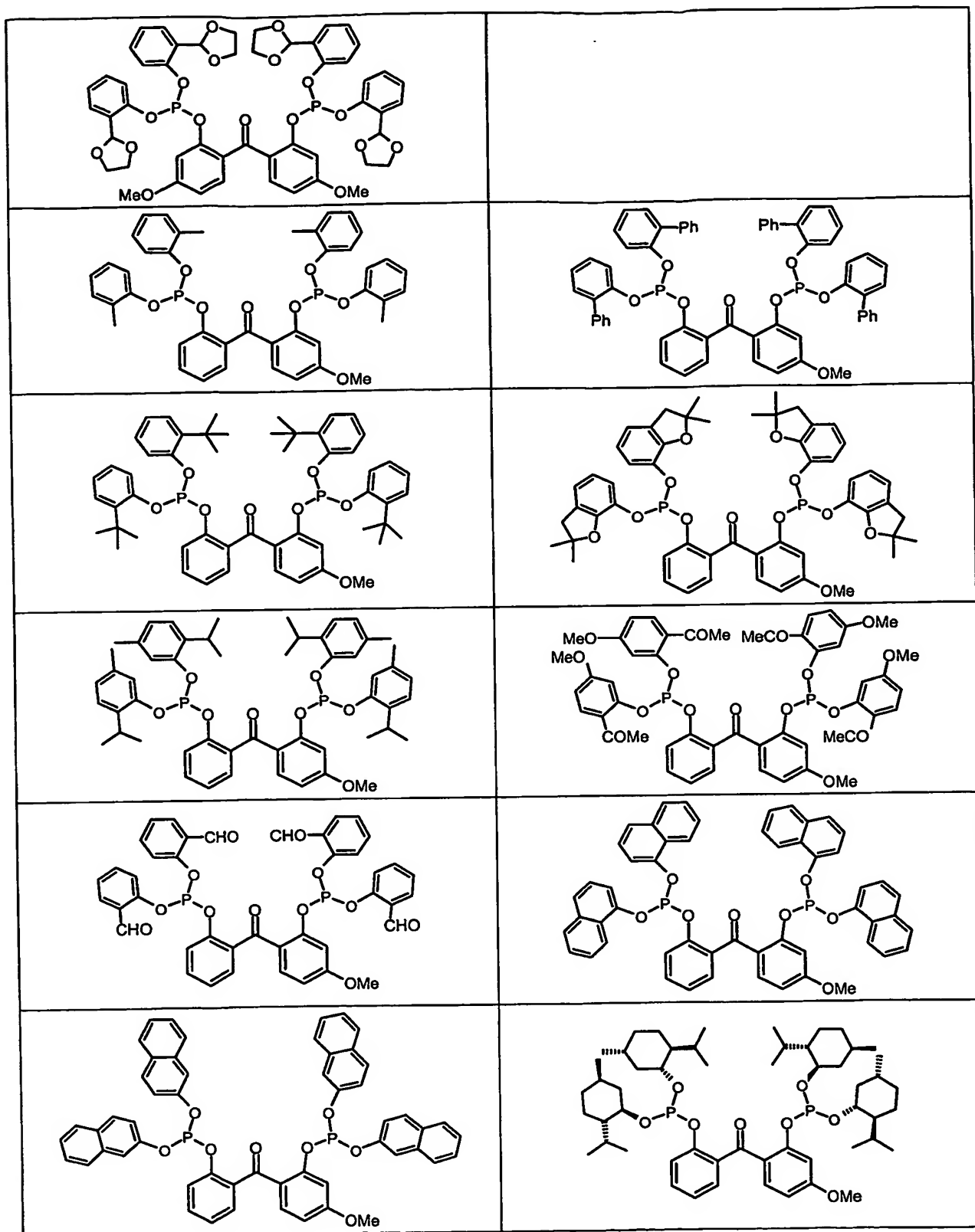


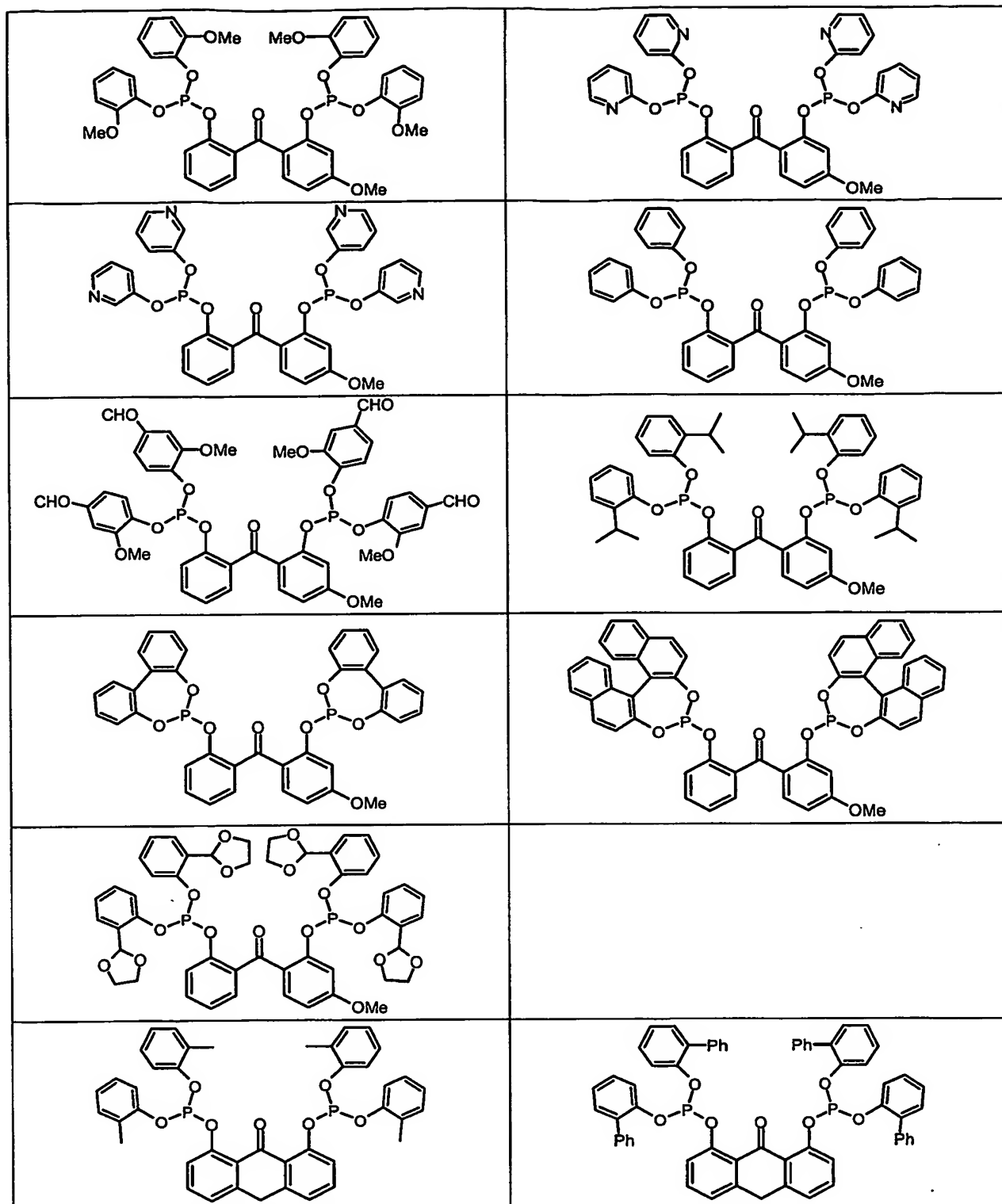


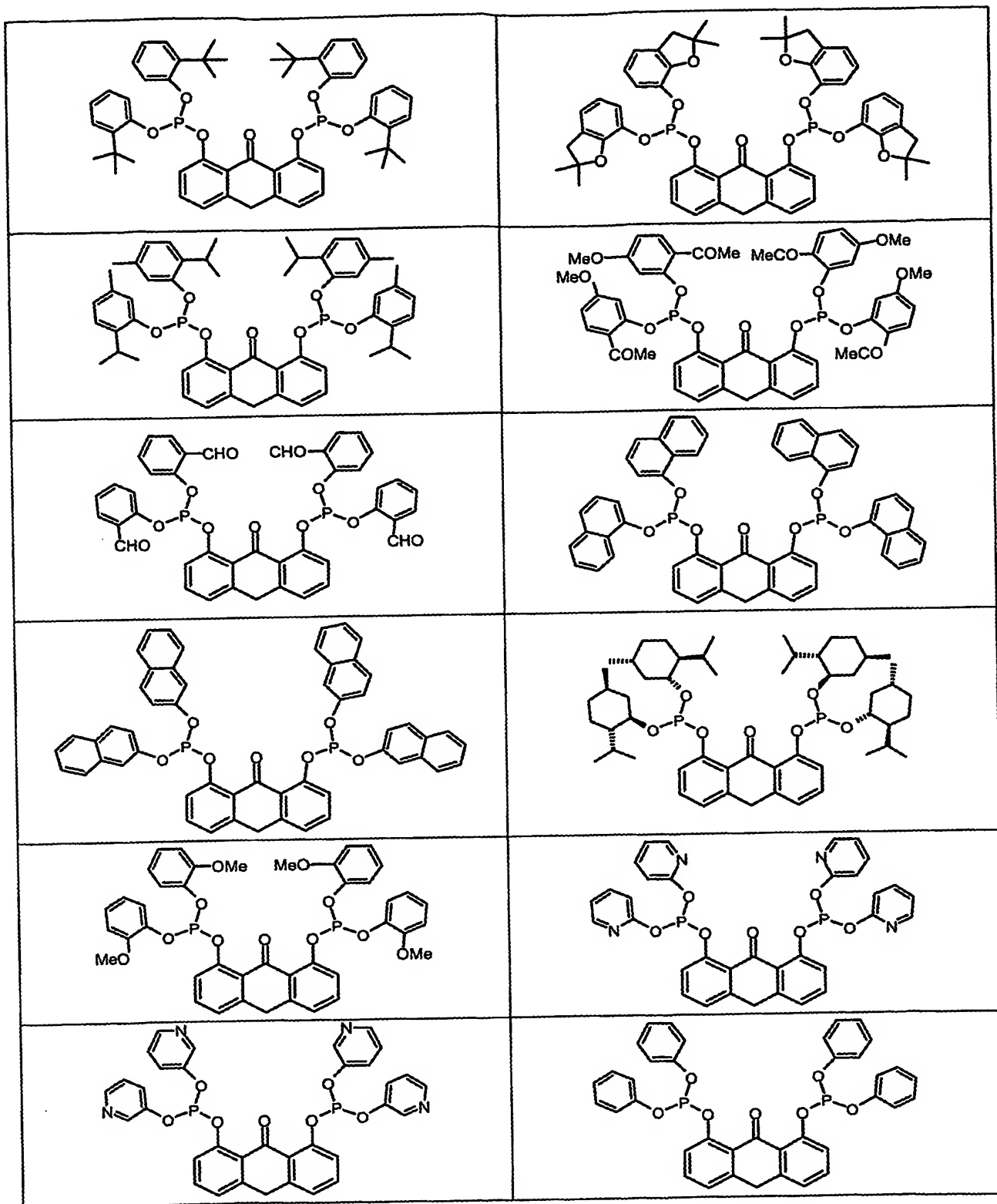


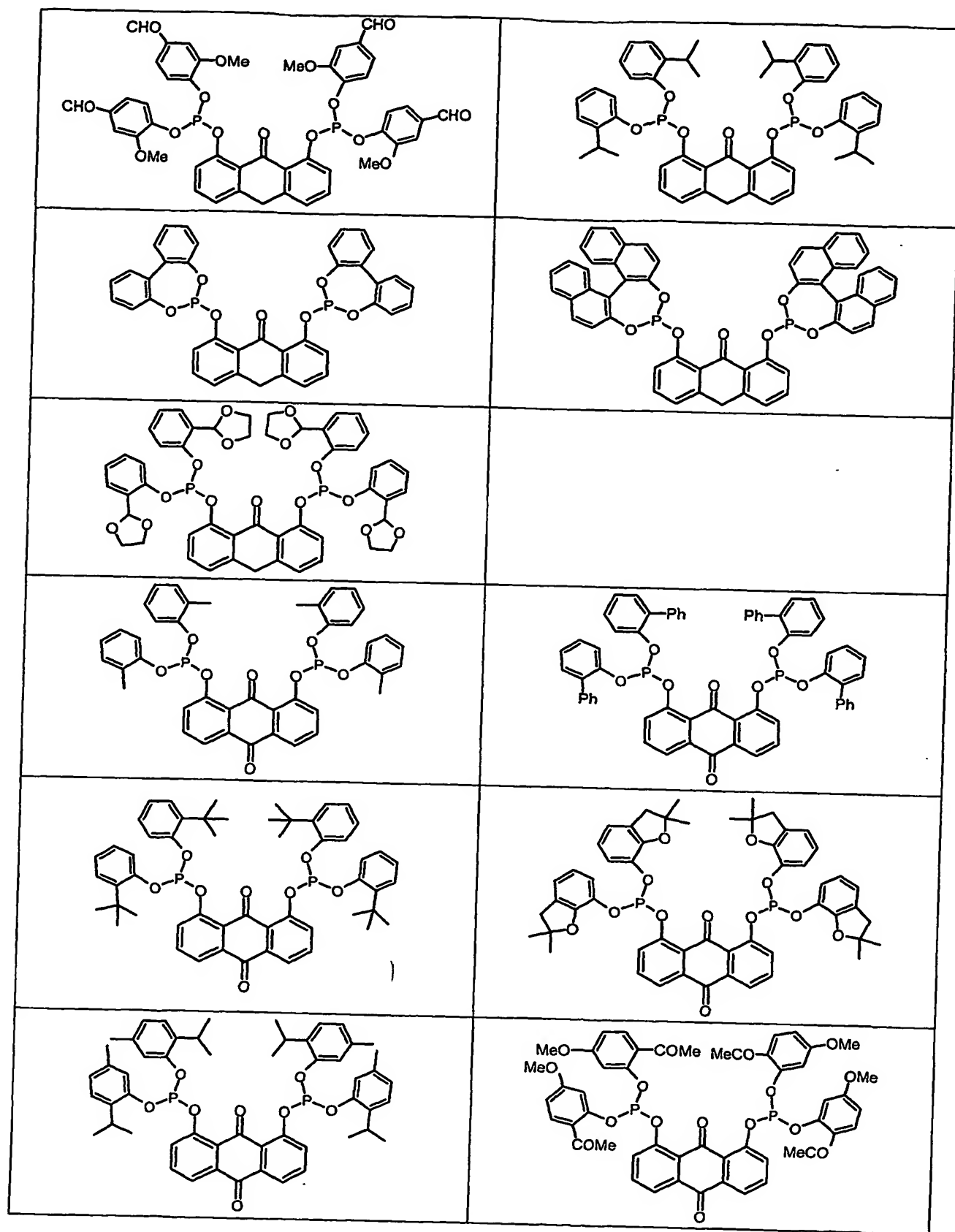


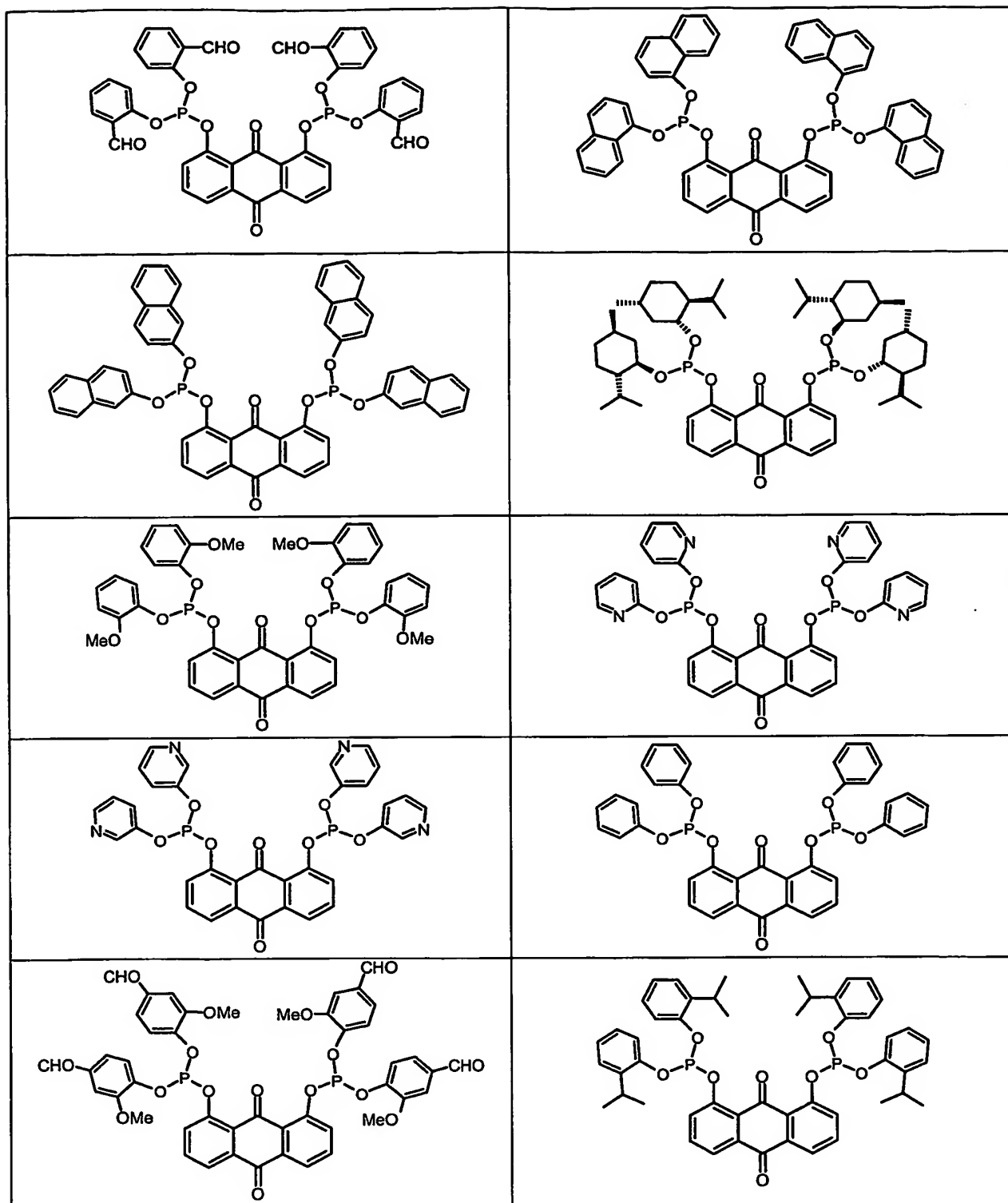


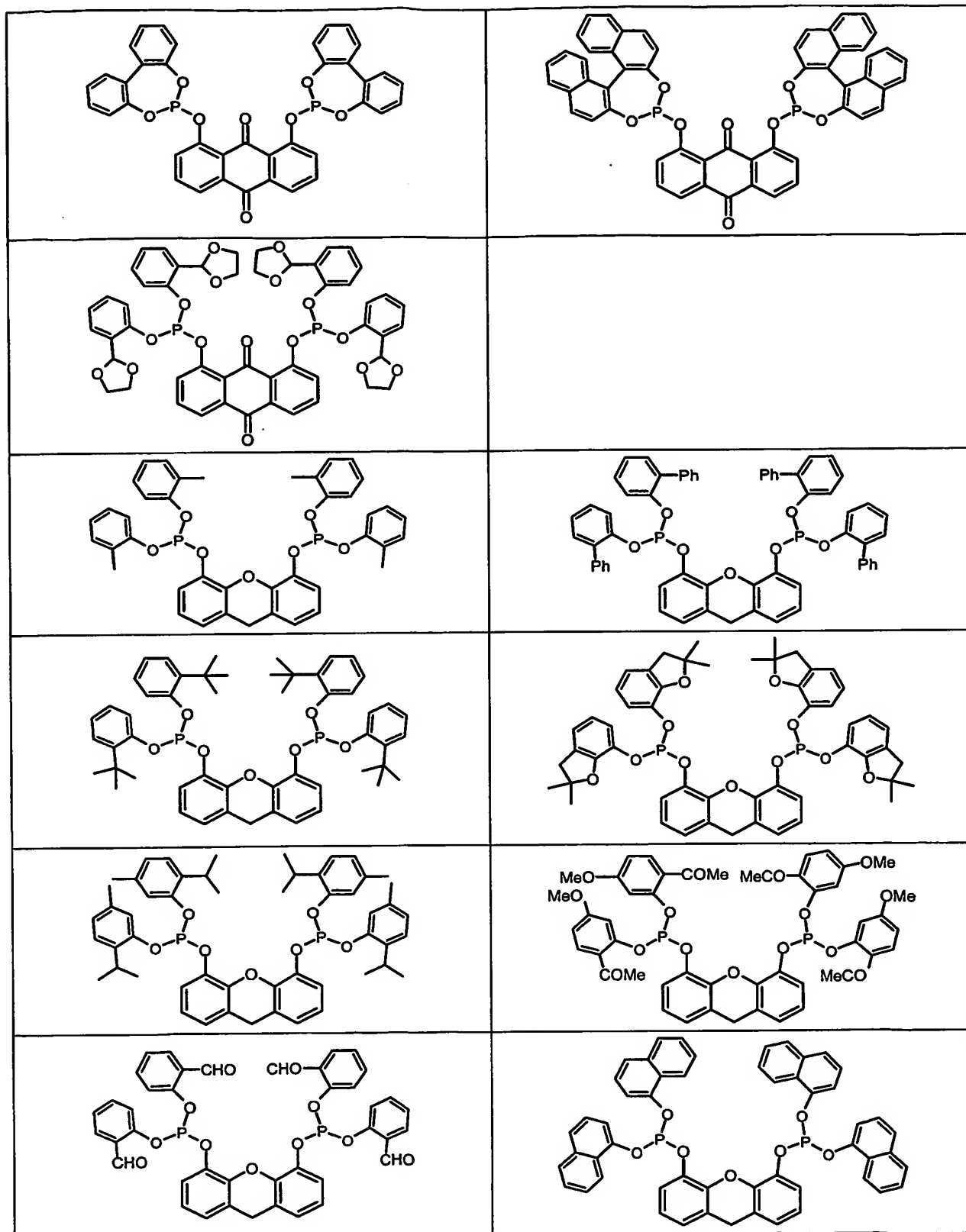


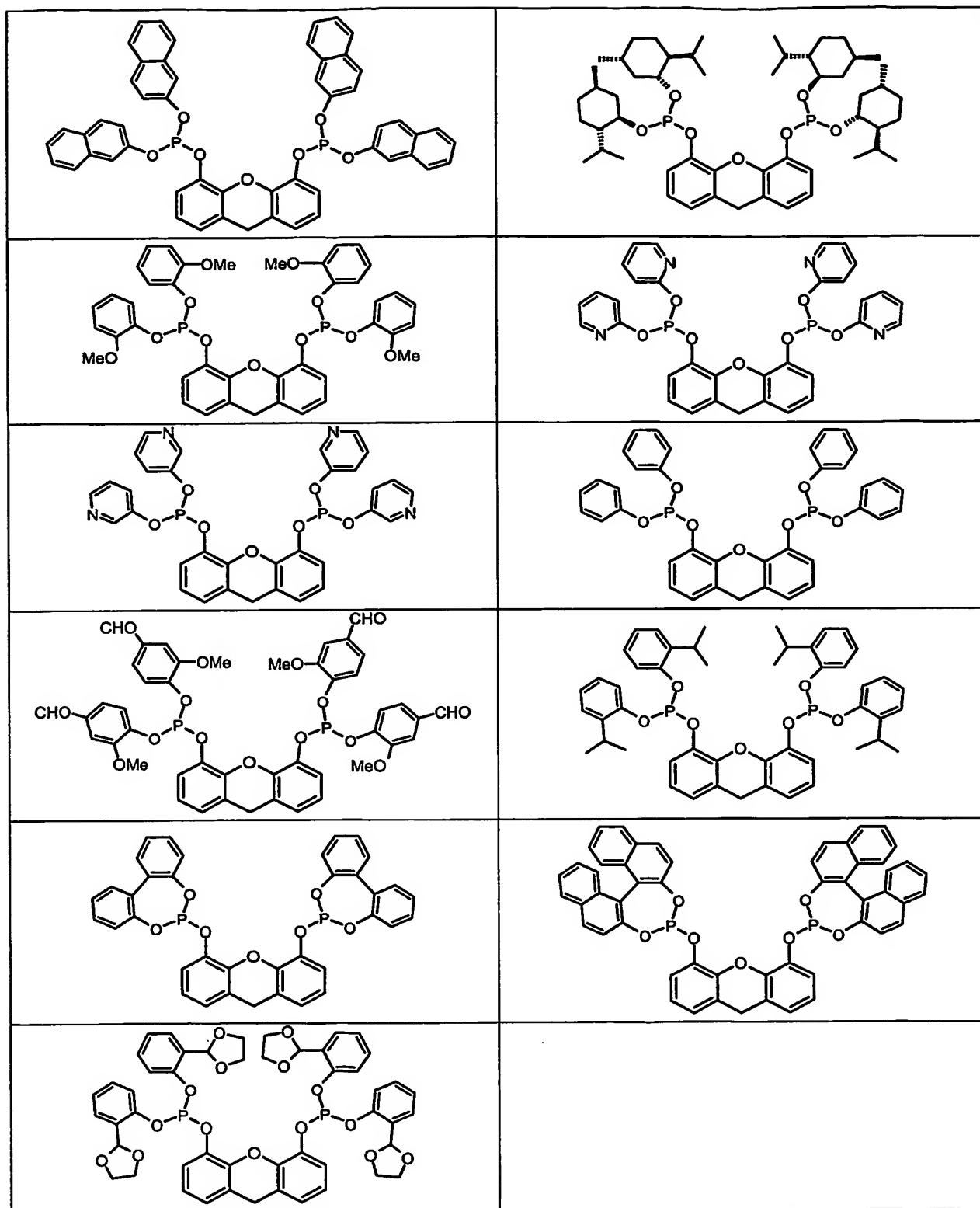


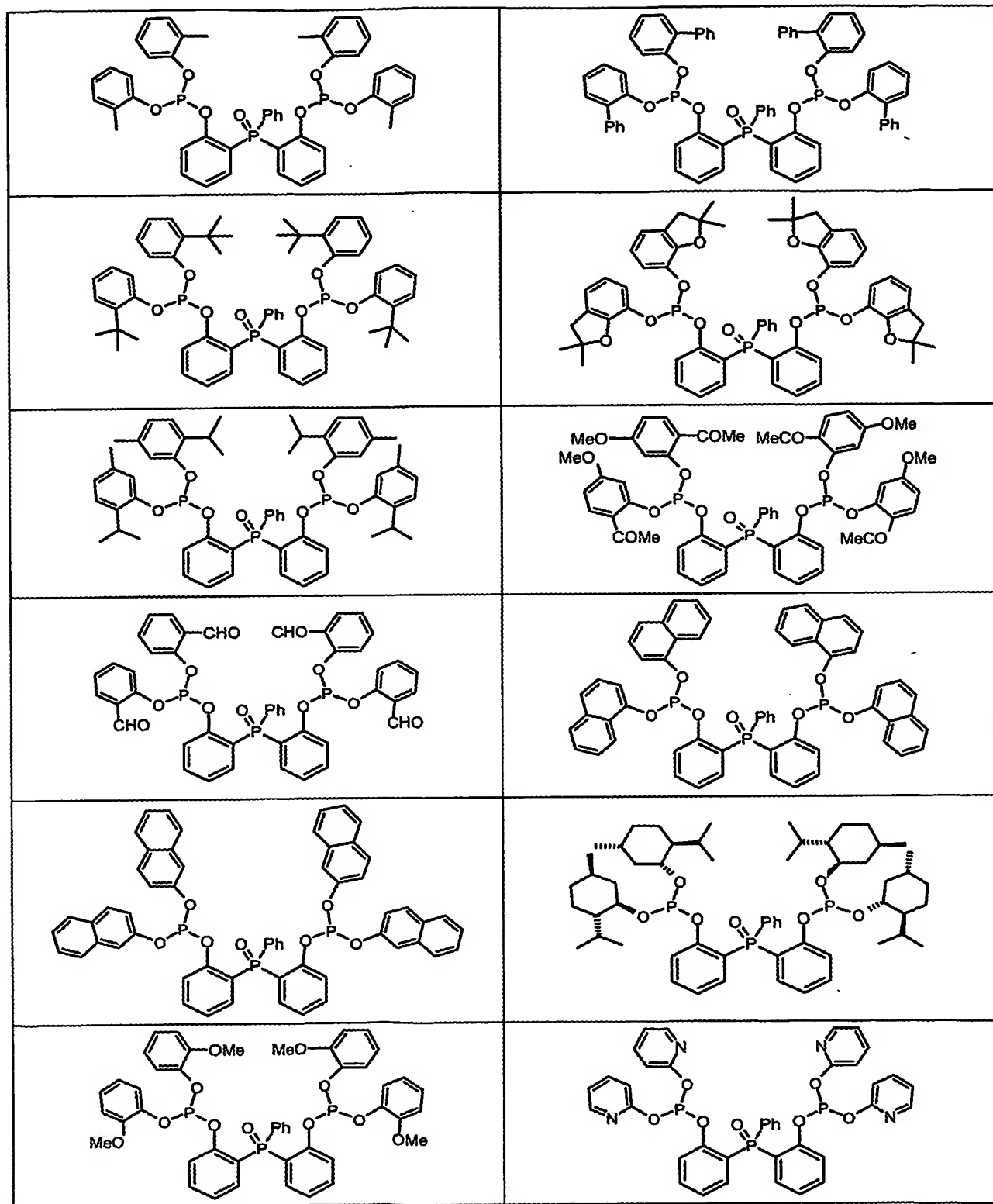


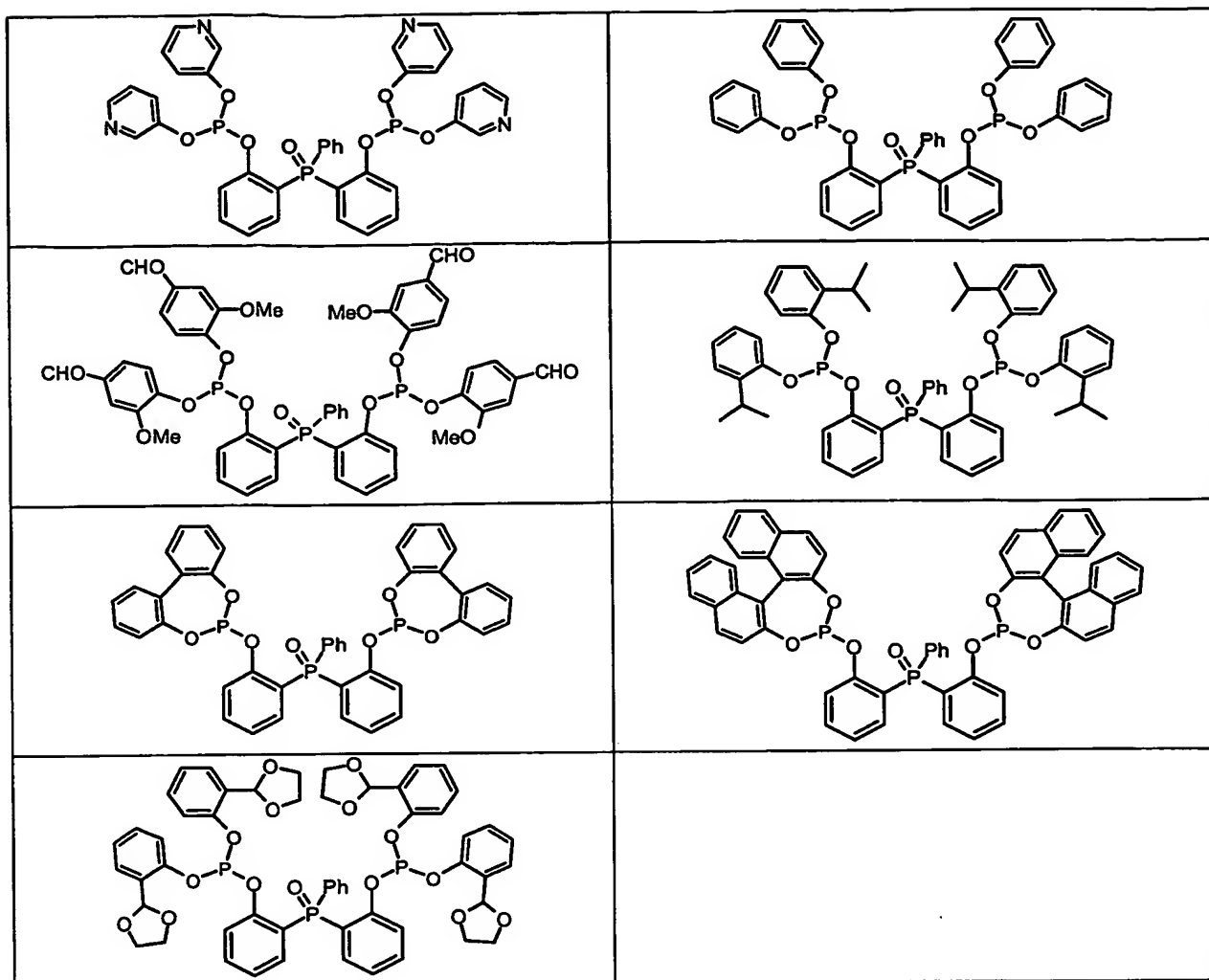












4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'élément métallique est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en milieu monophasique.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur correspond à la formule générale (II):



5 Dans laquelle:

M est un métal de transition.

L_t représente le ligand organique de formule (I)

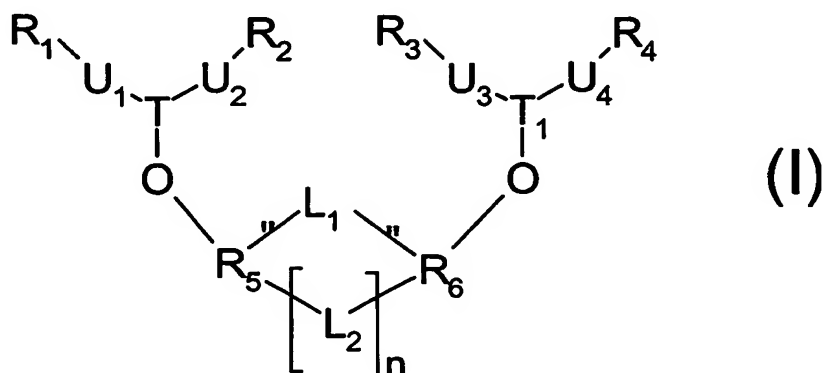
t représente un nombre compris entre 1 et 4 (bornes incluses)

- 10 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend un solvant du catalyseur miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation.
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés des métaux de transition sont ceux du nickel et sont choisis dans le groupe comprenant :
- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium $K_4 [(Ni(CN)_4]$, le bis(acrylonitrile) nickel zéro, le bis(cyclooctadiène-1,5) nickel zéro et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis(triphényl-phosphine) nickel zéro ;
- 20 les composés du nickel comme les carboxylates, carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique sont choisis parmi les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfiniques comme le styrène, le méthylstyrène, le vinylnaphtalène, le cyclohexène, le méthylcyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de
- 30 ces composés.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie de telle sorte qu'il y ait par mole de composé organique à hydrocyaner ou isomériser entre 10^{-4} et 1 mole de nickel
- 35 ou de l'autre métal de transition mis en œuvre et en ce que la quantité de ligand organique de formule (I) utilisée est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 50.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'hydrocyanation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes d'hydrocyanation en dinitriles de composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un système catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition, au moins un composé organique de formule (I) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que les composés nitriles à insaturation éthylénique sont choisis parmi les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique comprenant les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les pentènenitriles linéaires contiennent des quantités d'autres composés choisis dans le groupe comprenant le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène.
15. Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre comme cocatalyseur est choisi parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments.
16. Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi les sels choisis dans le groupe des halogénures, sulfates, sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkylsulfonates, halogénoalkylacétates, perhalogénoalkylacétates, carboxylates et phosphates.
17. Procédé selon l'une des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, le trifluoroacétate d'indium, le trifluoroacétate de zinc, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euprasiu, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium et leurs mélanges.

18. Procédé selon l'une des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre représente de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition.
- 5 19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que l'on réalise en absence de cyanure d'hydrogène l'isomérisation en pentènenitriles, du méthyl-2-butène-3-nitrile présent dans le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène, en opérant en présence d'un catalyseur comportant au moins un ligand organique de formule générale (I) et au moins un composé d'un métal de transition.
- 10 20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation est mis en œuvre seul ou en mélange avec du méthyl-2-butène-2-nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.
- 15 21. Procédé selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisé en ce que la réaction d'isomérisation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.
- 20 22. Procédé selon l'une des revendications 19 à 21, caractérisé en ce que l'isomérisation en pentènenitriles du méthyl-2-butène-3-nitrile est réalisée en présence d'au moins un composé d'un métal de transition, d'au moins un ligand organique phosphoré de formule (I) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

23. Composés organophosphorés répondant à la formule générale I suivante :



5

Dans laquelle :

T, T₁ identiques ou différents représentent un atome de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine

10 R₁, R₂, R₃, R₄ identiques ou différents représentent un radical aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique substitué ou non comprenant un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non et pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes, les radicaux R₁, et R₂ d'une part, R₃ et R₄ d'autre part peuvent être reliés entre eux par une liaison covalente, une chaîne hydrocarbonée ou un hétéroatome ;

15 U₁, U₂, U₃, U₄ identiques ou différents représentent un atome d'oxygène ou un radical de formule NR dans laquelle R désigne un radical monovalent alkyle, aryle, cycloalkyle, sulfonyle ou carbonylé,

R₅, R₆ identiques ou différents représentent un groupe aryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et/ou un ou plusieurs cycles sous forme condensée ou non, substitués ou non;

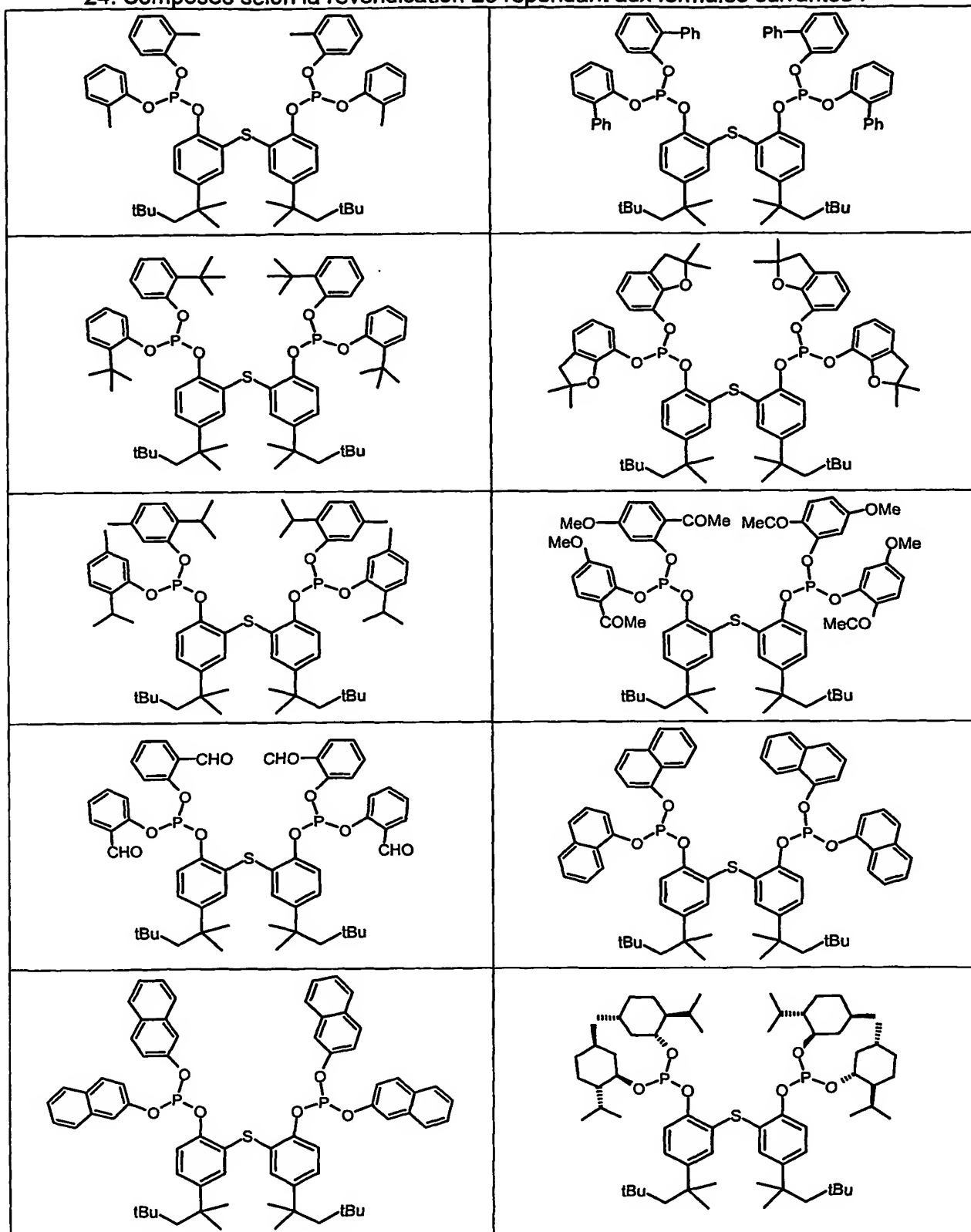
20 n est un nombre entier égal à 0 ou 1 ;

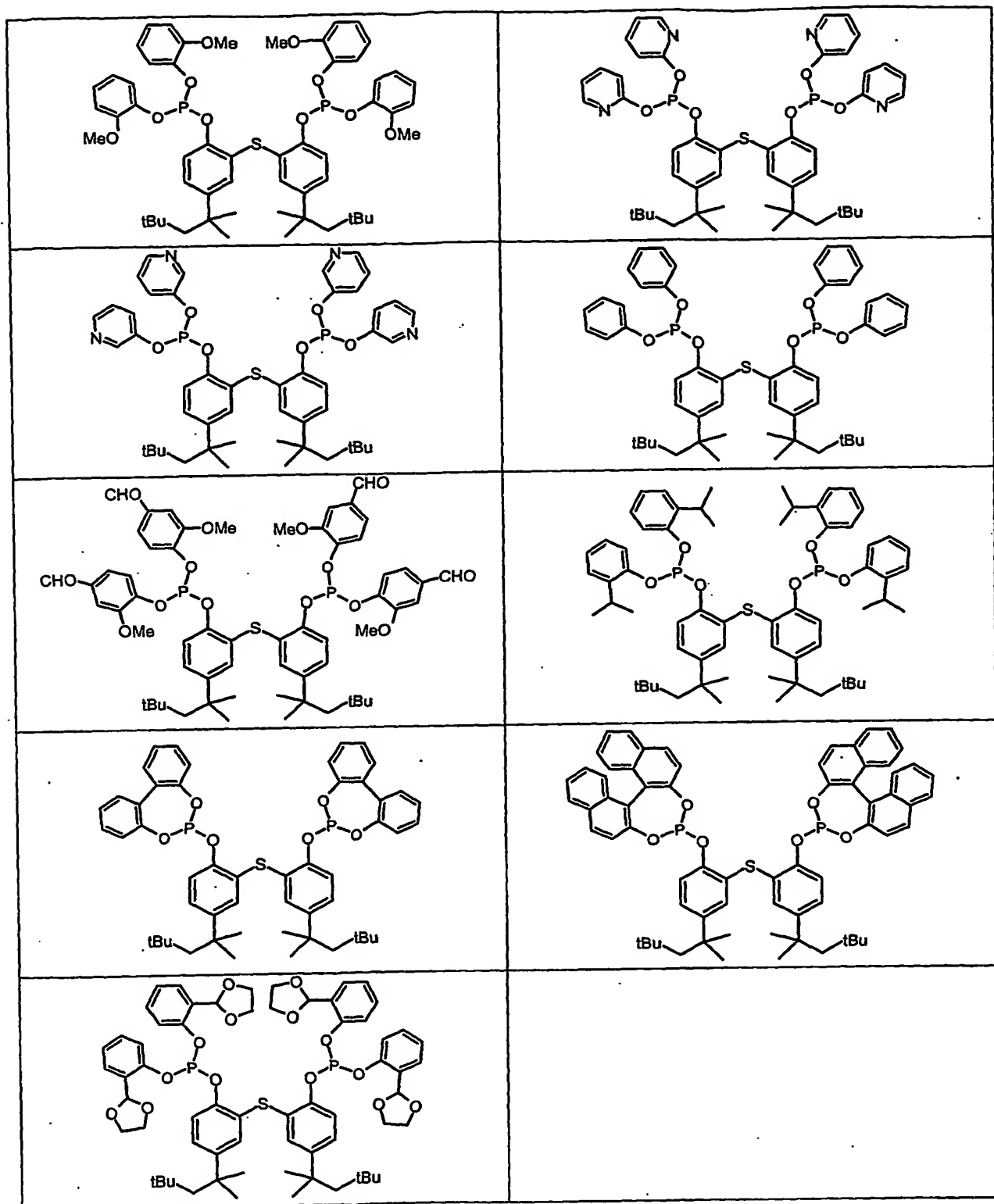
L₁, quand n est égal à 0, représente un radical divalent choisi dans le groupe comprenant les groupements NR₇, PR₈, SiR₉, R₁₀, BR₁₁, S, POR₁₂, SO₂, CO dans lesquels R₇ a la signification de R indiquée ci-dessus, R₈ et R₁₂ peuvent représenter le radical OR₁₃; et R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent des radicaux alkyles, aryles ou cycloalkyles ;

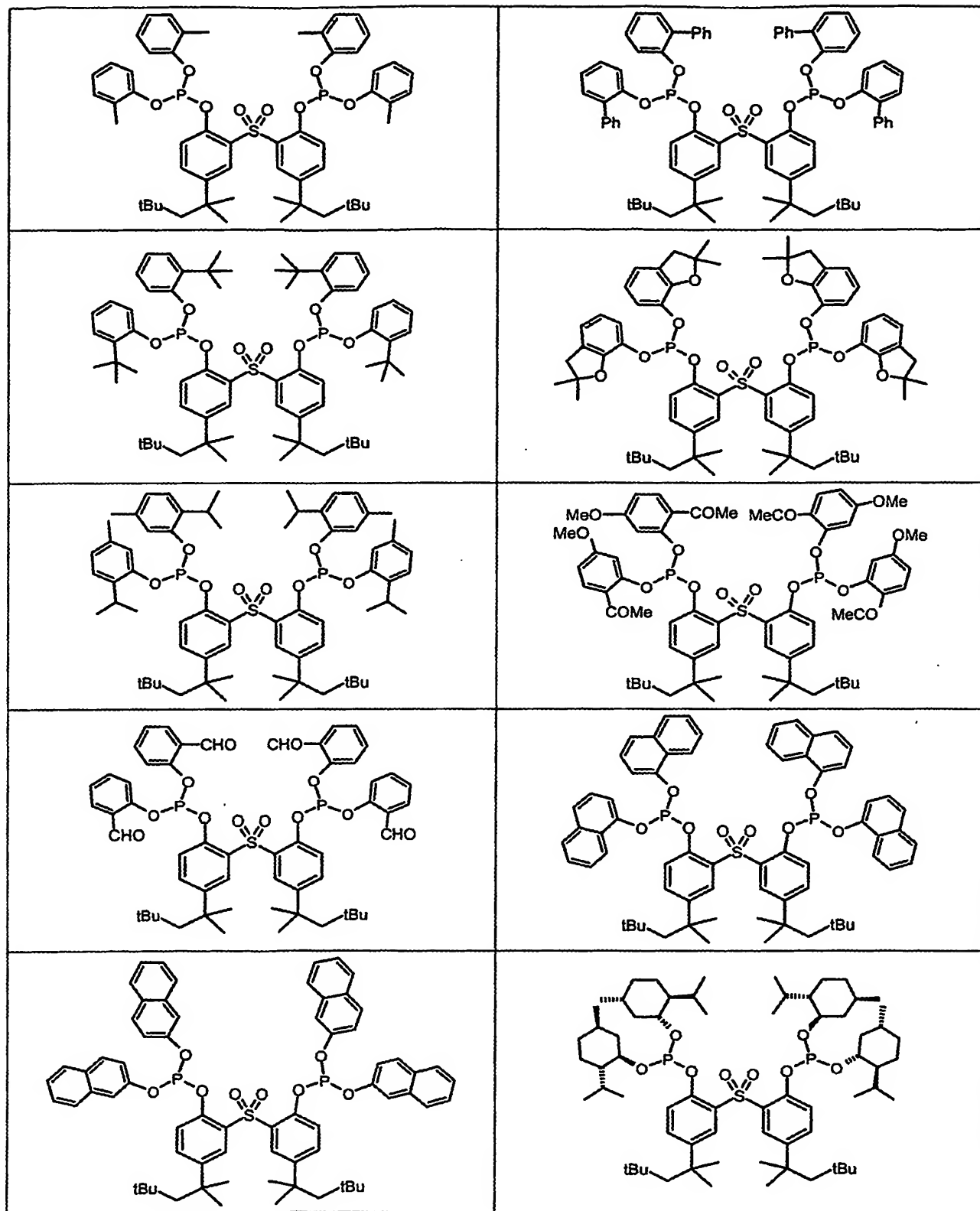
25 L₁, L₂ quand n est égal à 1, identiques ou différents représentent une liaison covalente, un radical choisi dans le groupe comprenant les groupements O, NR₇, PR₈, SiR₉, R₁₀, BR₁₁, S, POR₁₂, SO₂, CO, -CR₁₄R₁₅-, dans lesquels R₇ a la signification de R indiquée ci-dessus, R₈ et R₁₂ peuvent représenter le radical OR₁₃, et R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄ et R₁₅ représentent des radicaux alkyles, aryles ou cycloalkyles, R₁₄ et R₁₅ pouvant également représenter l'atome d'hydrogène.

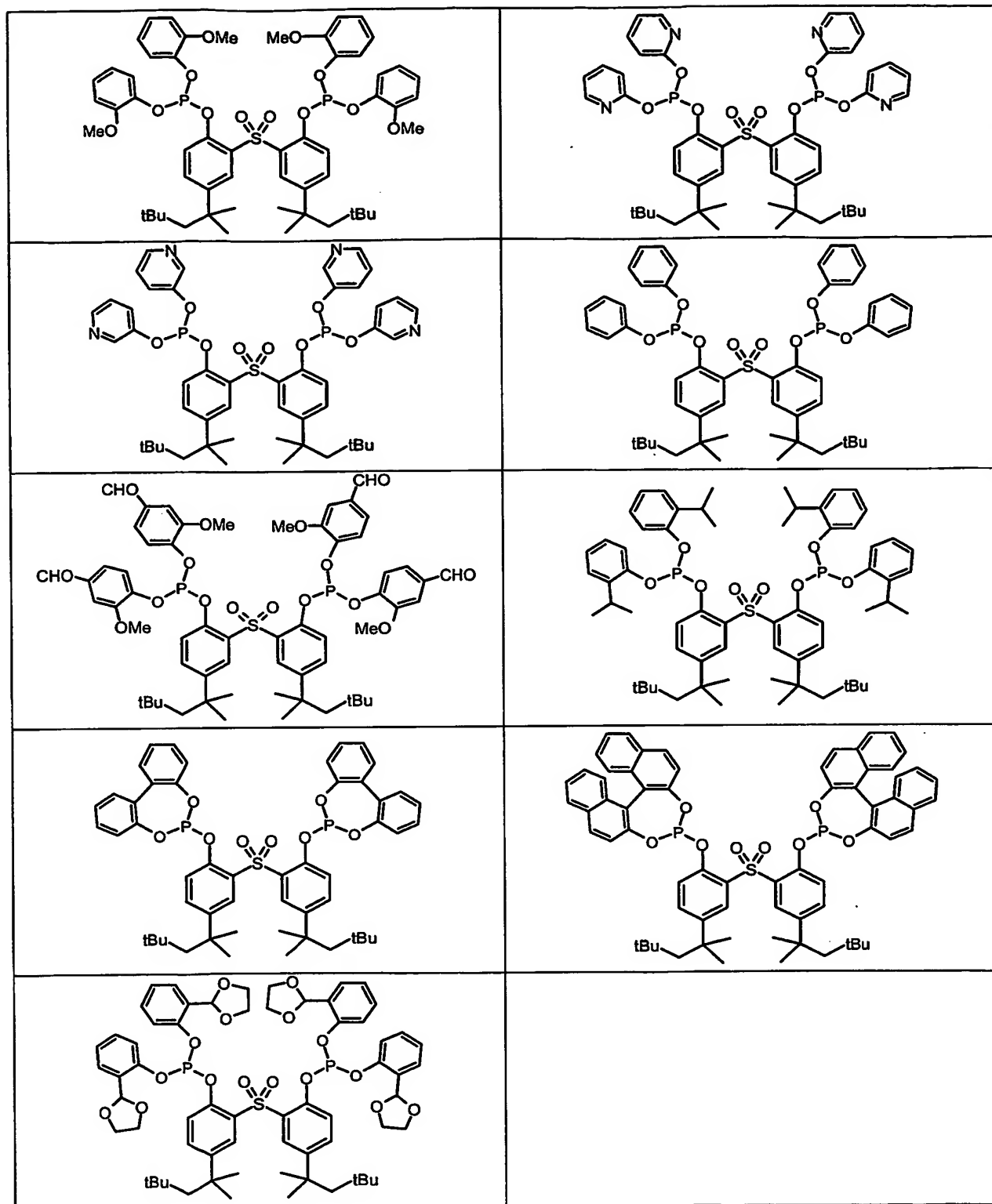
30

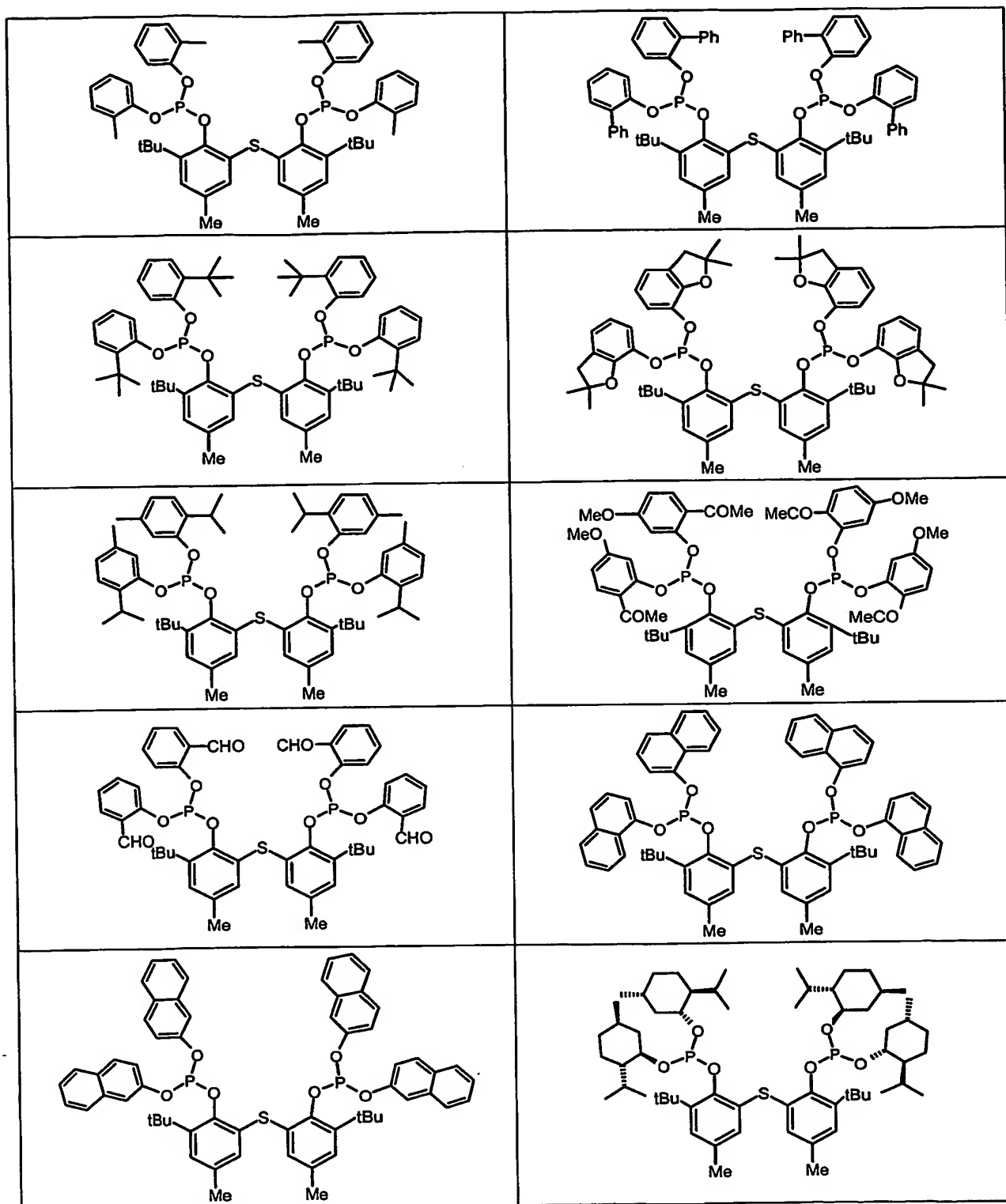
24. Composés selon la revendication 23 répondant aux formules suivantes :

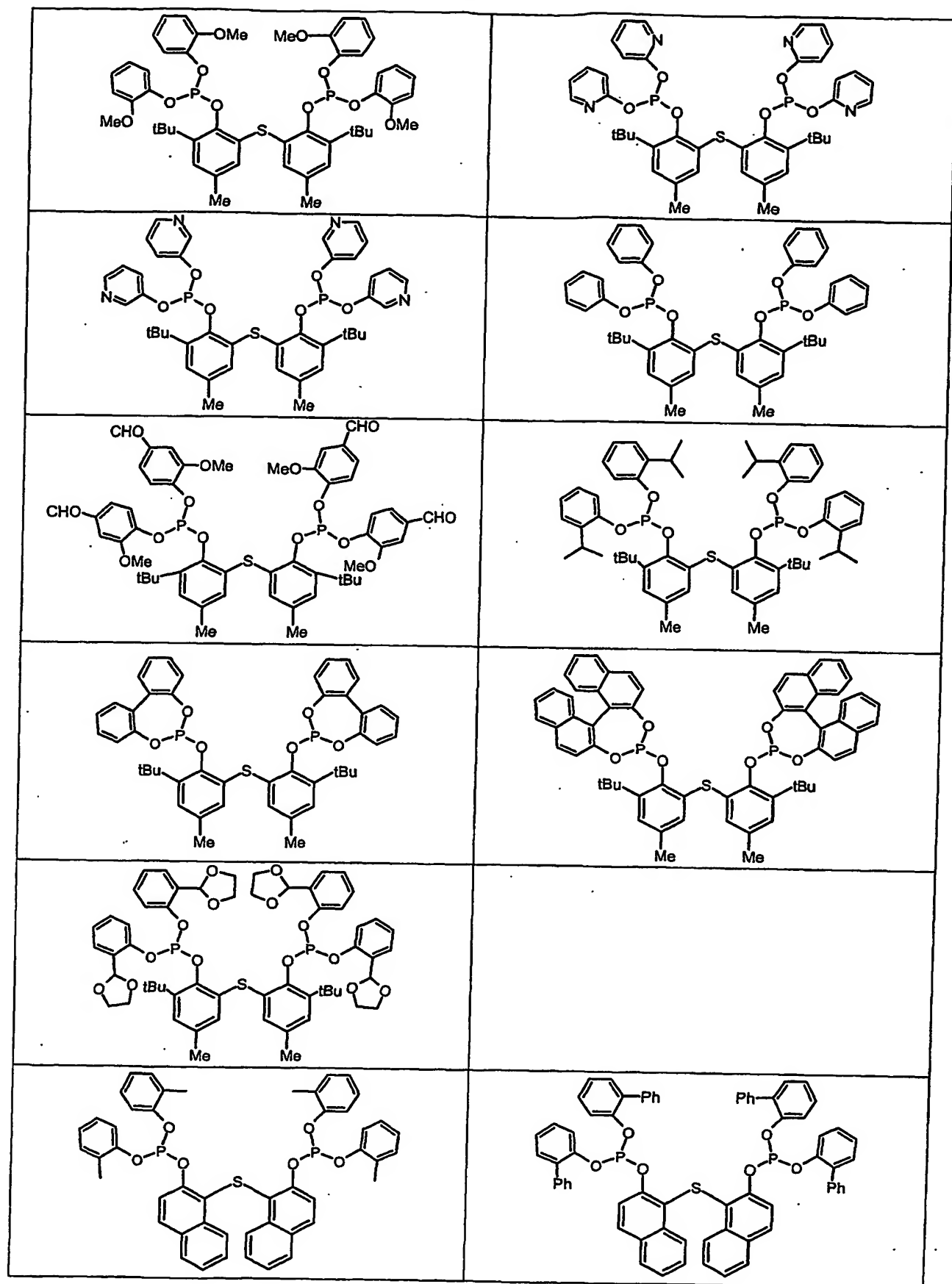


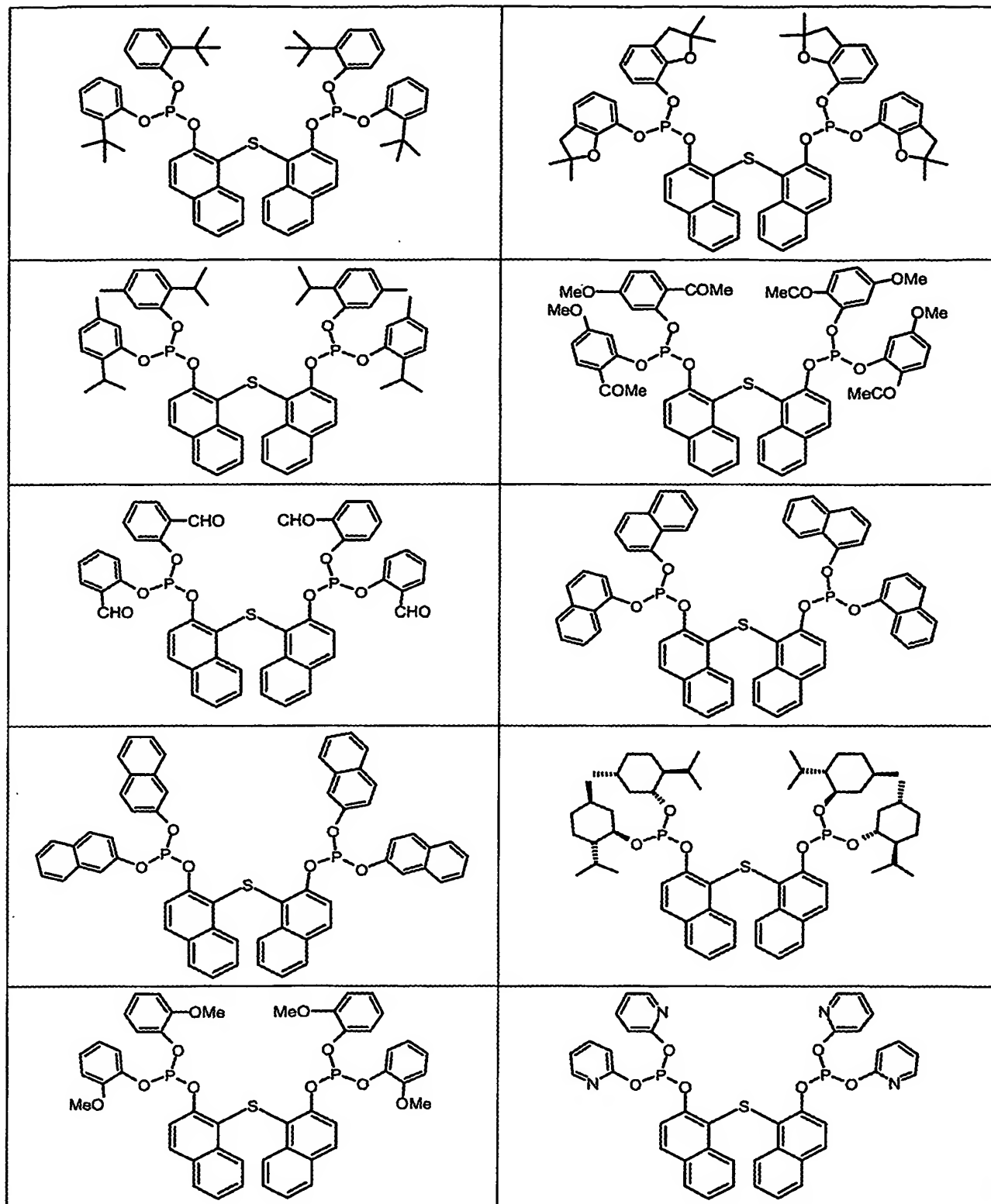


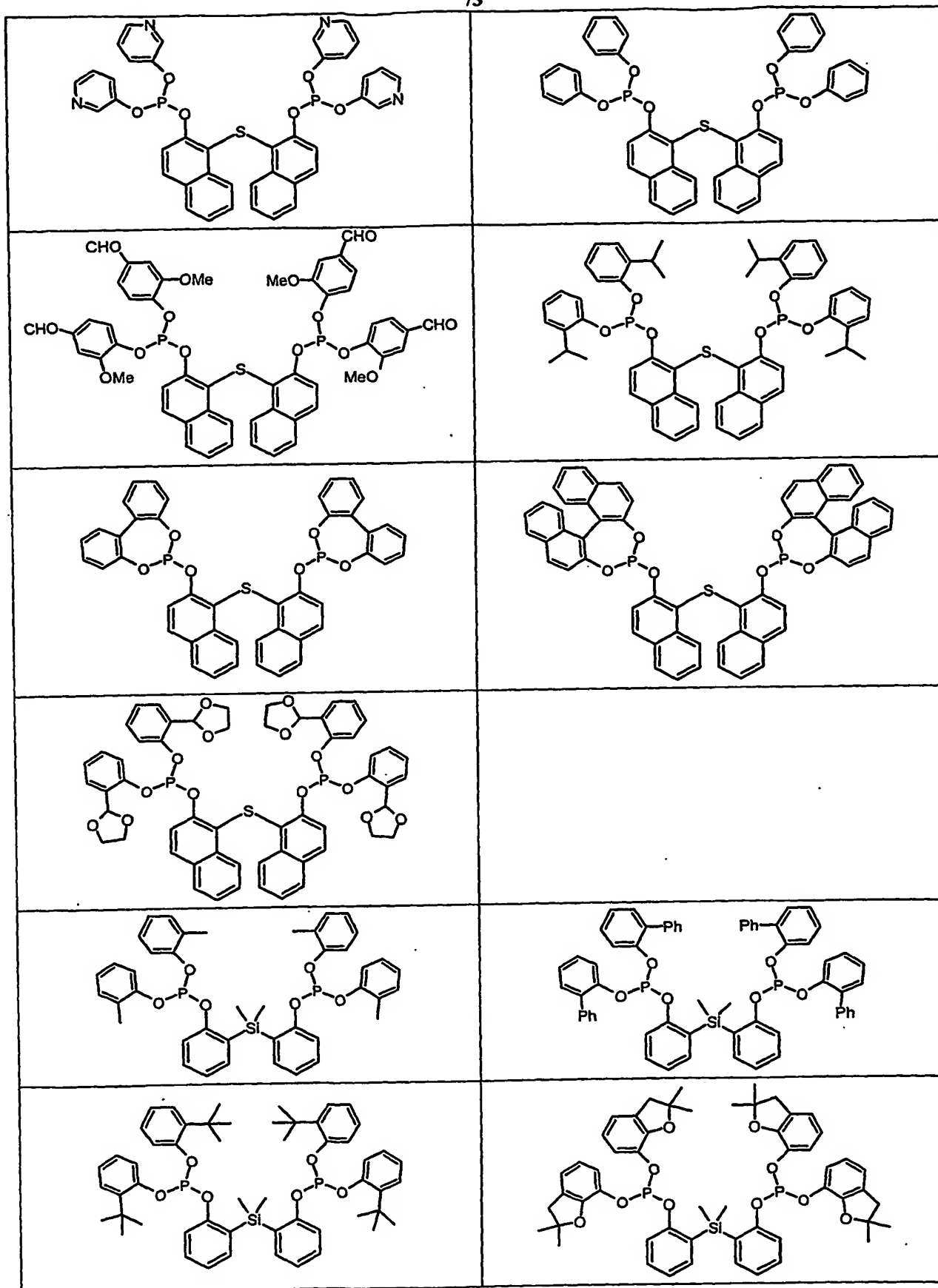


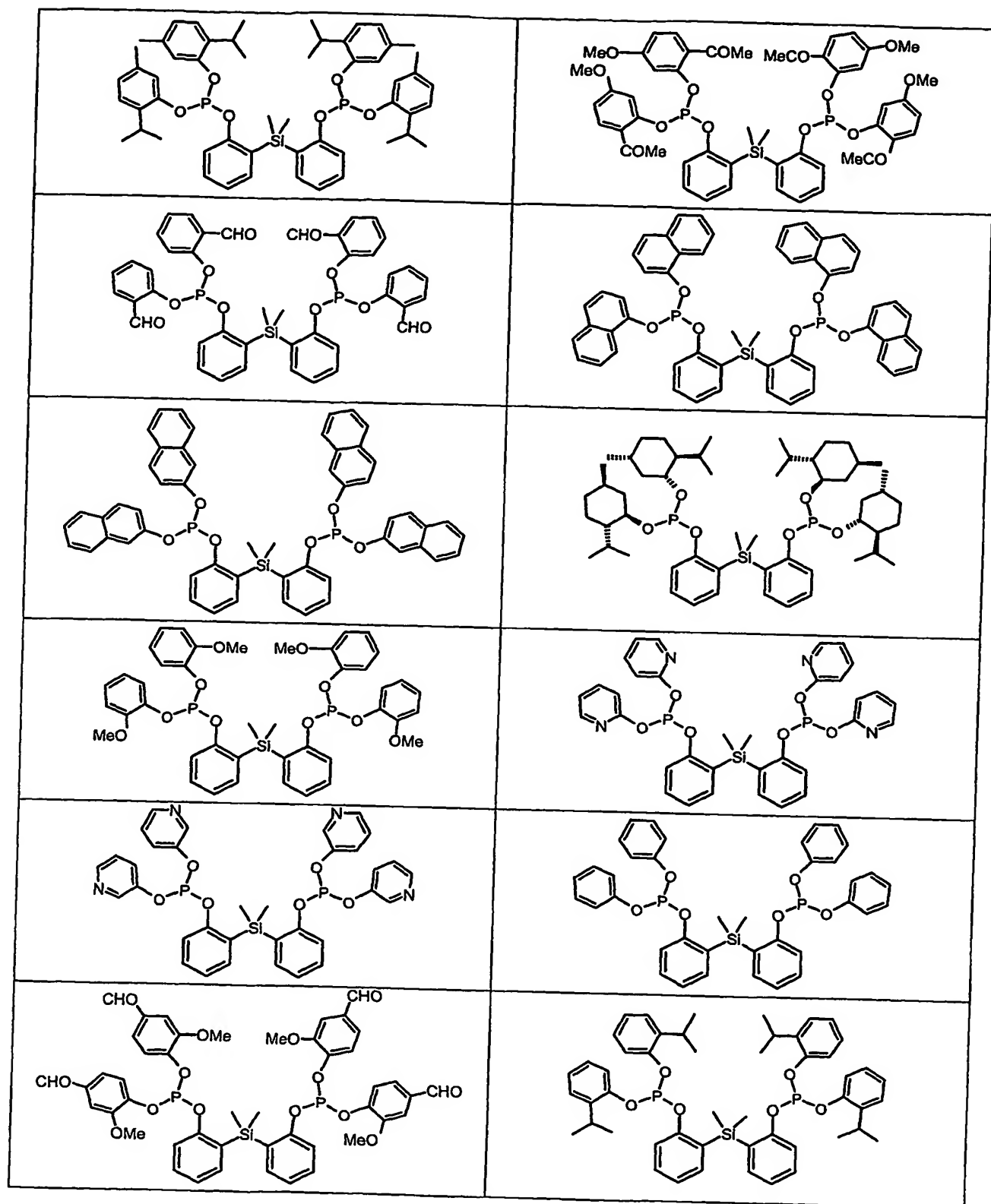


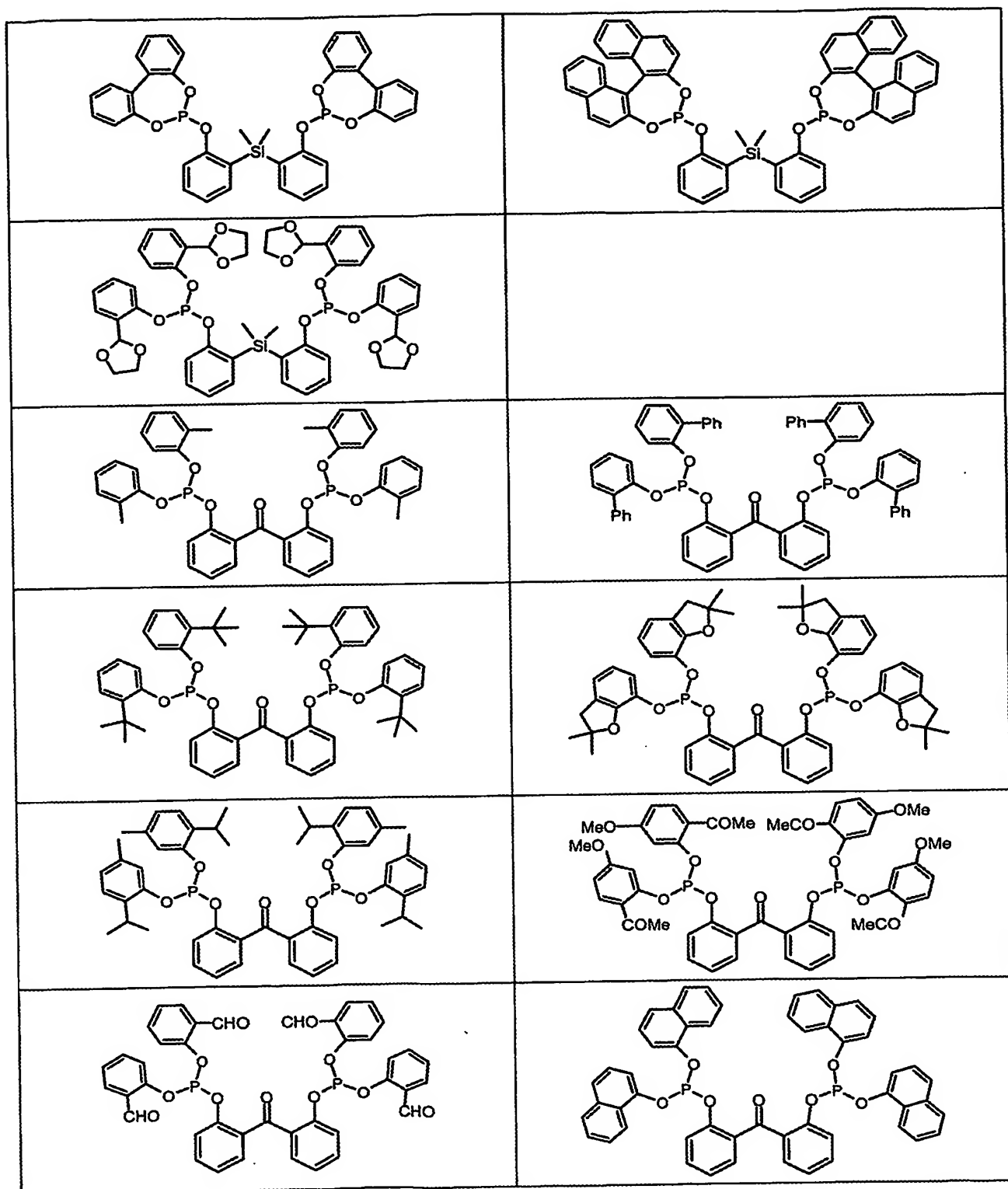


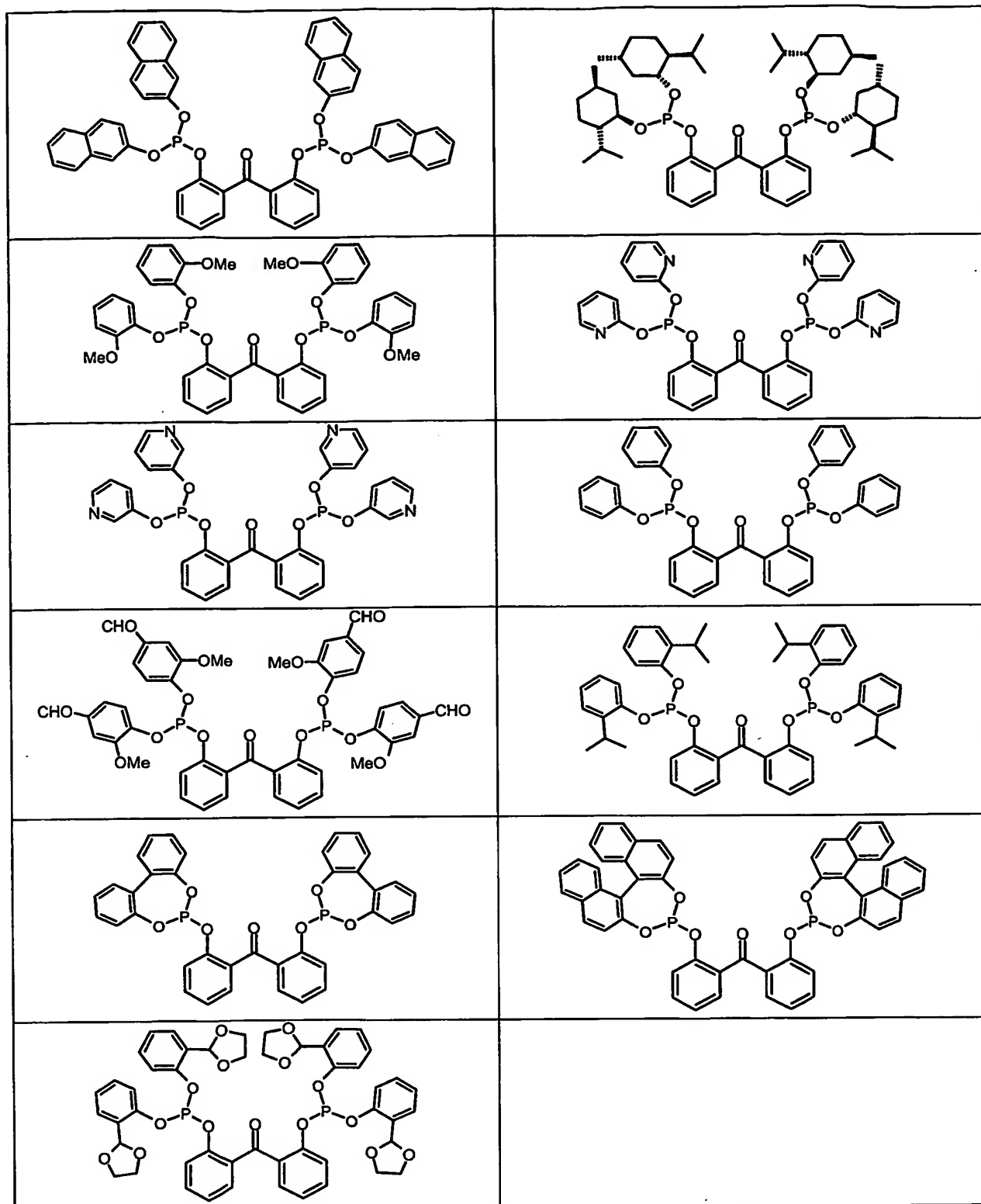


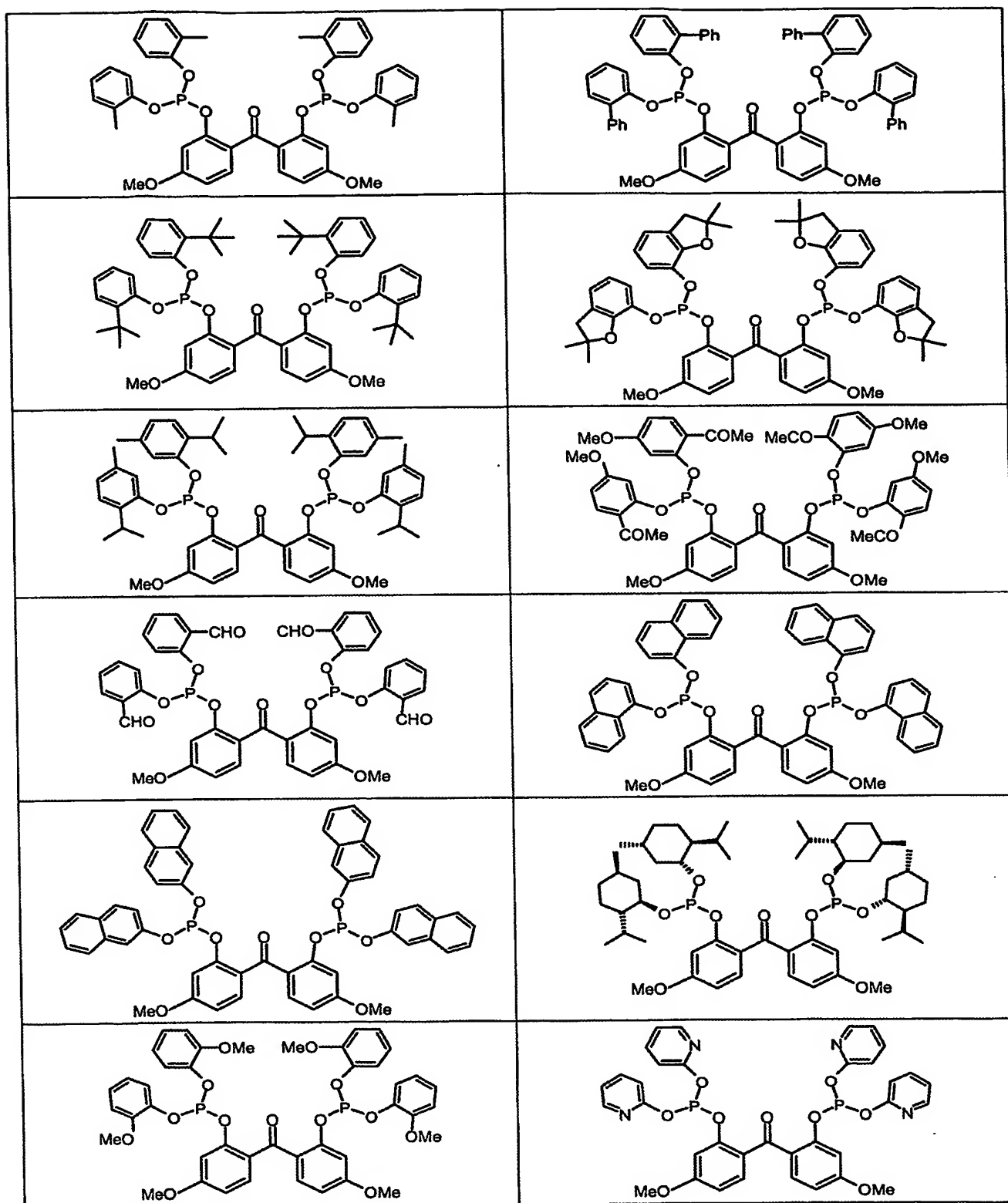


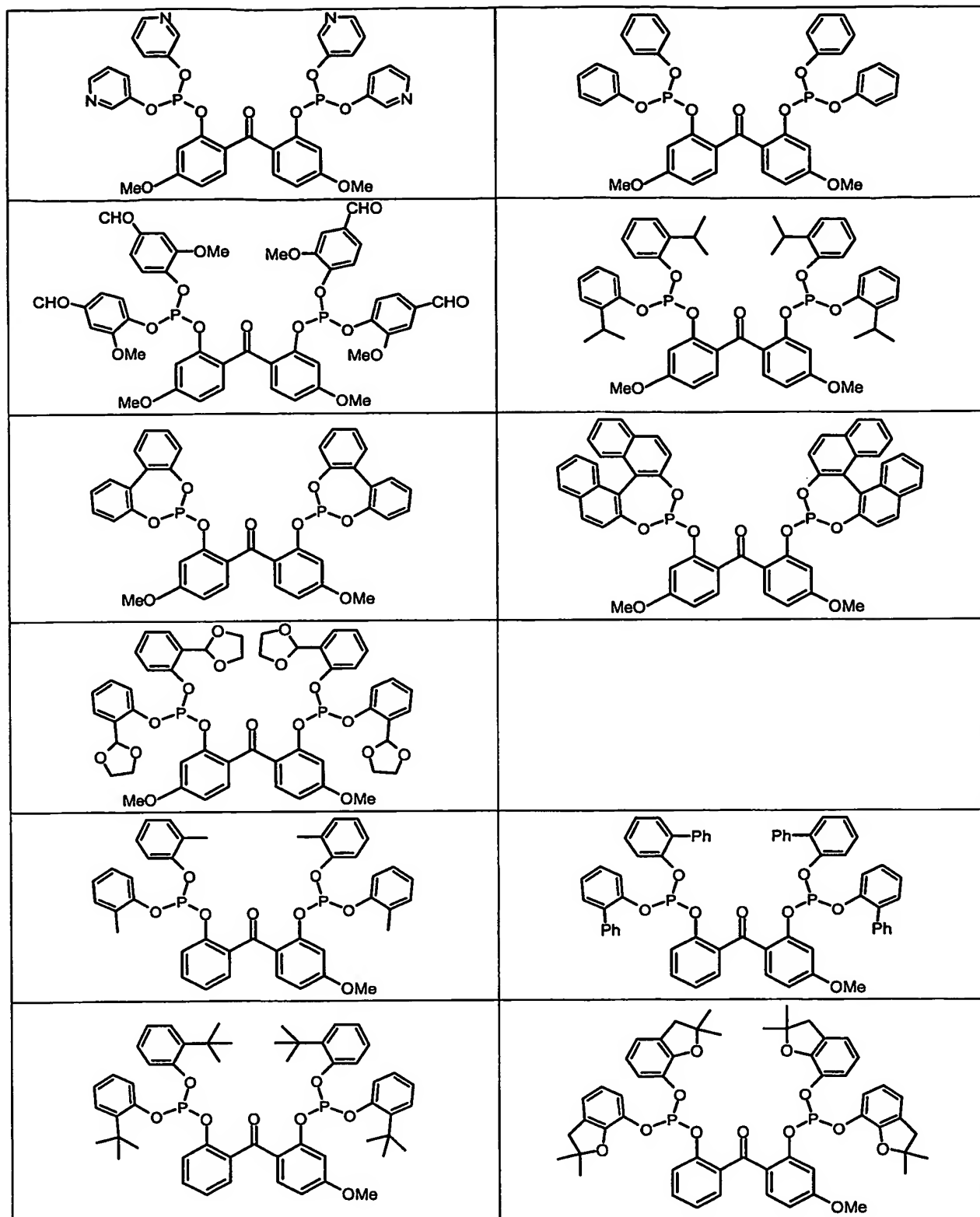


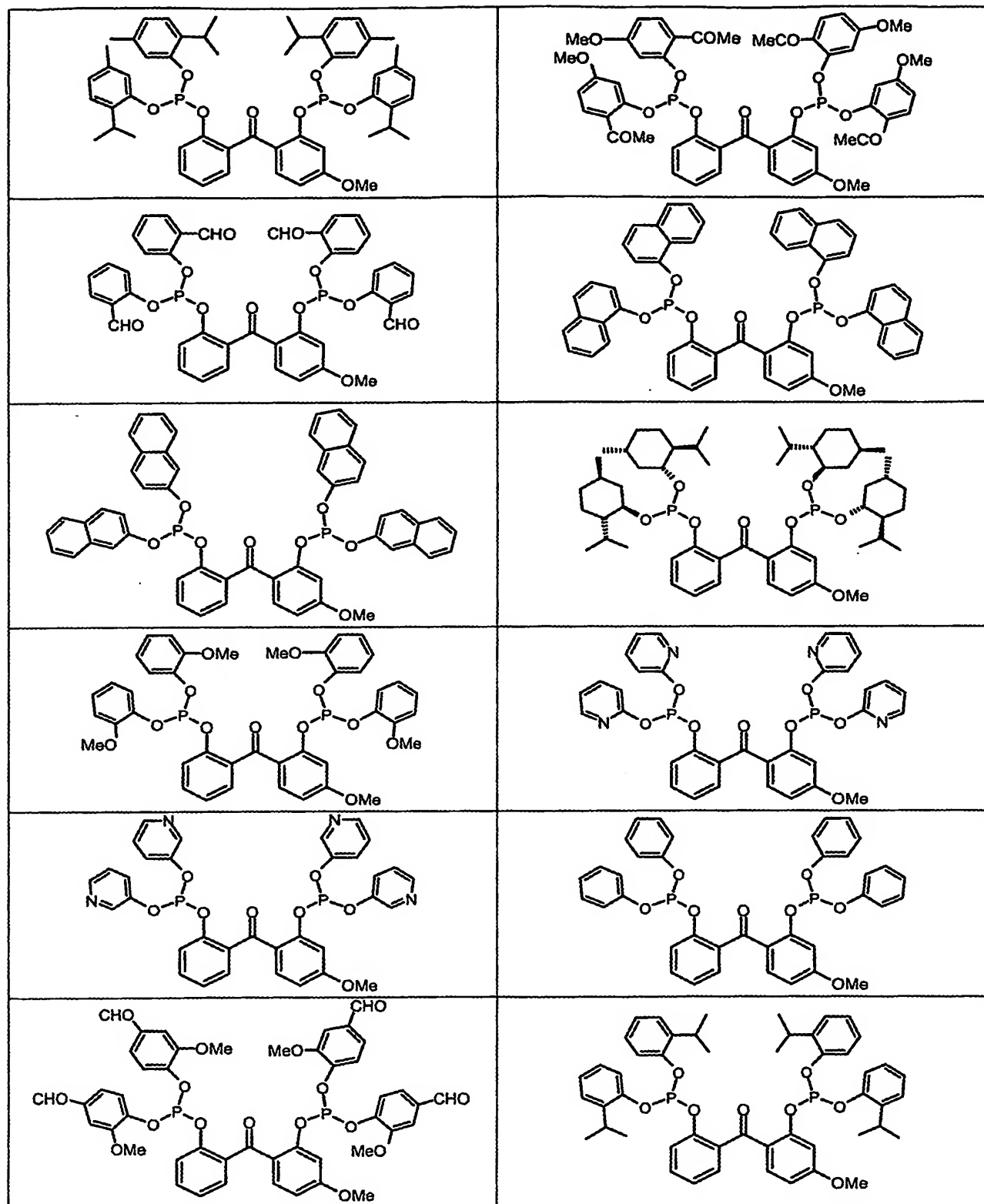


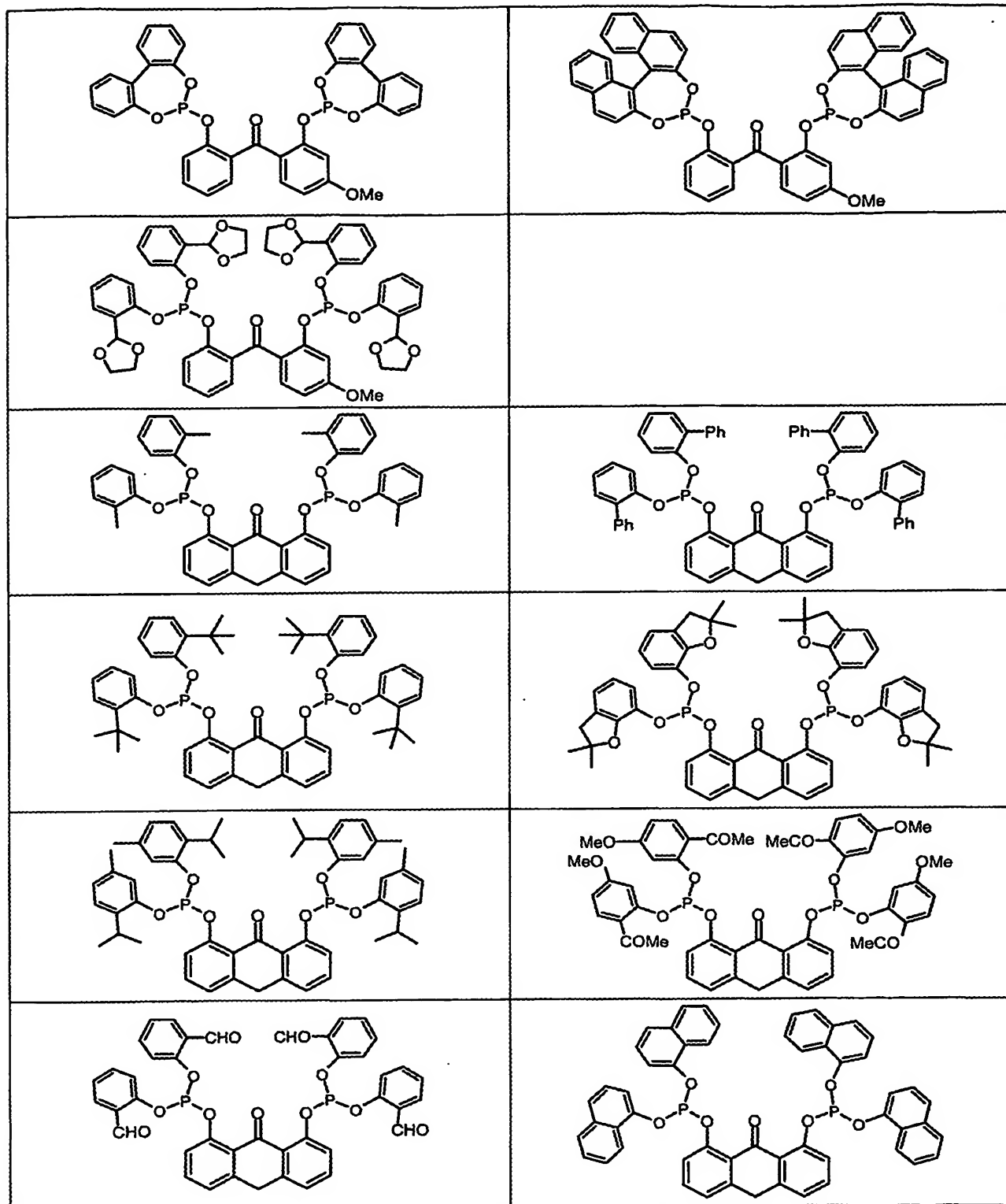


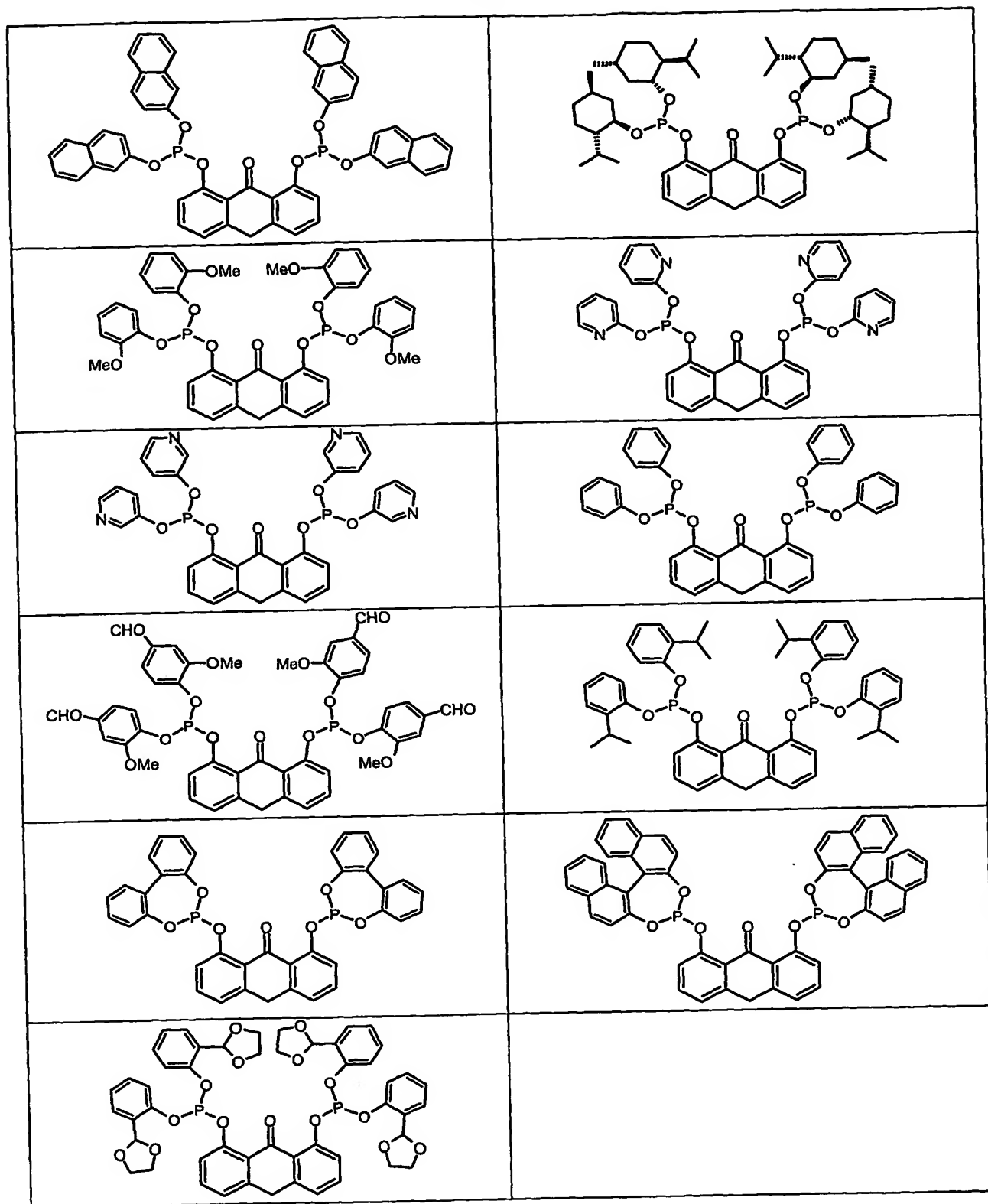


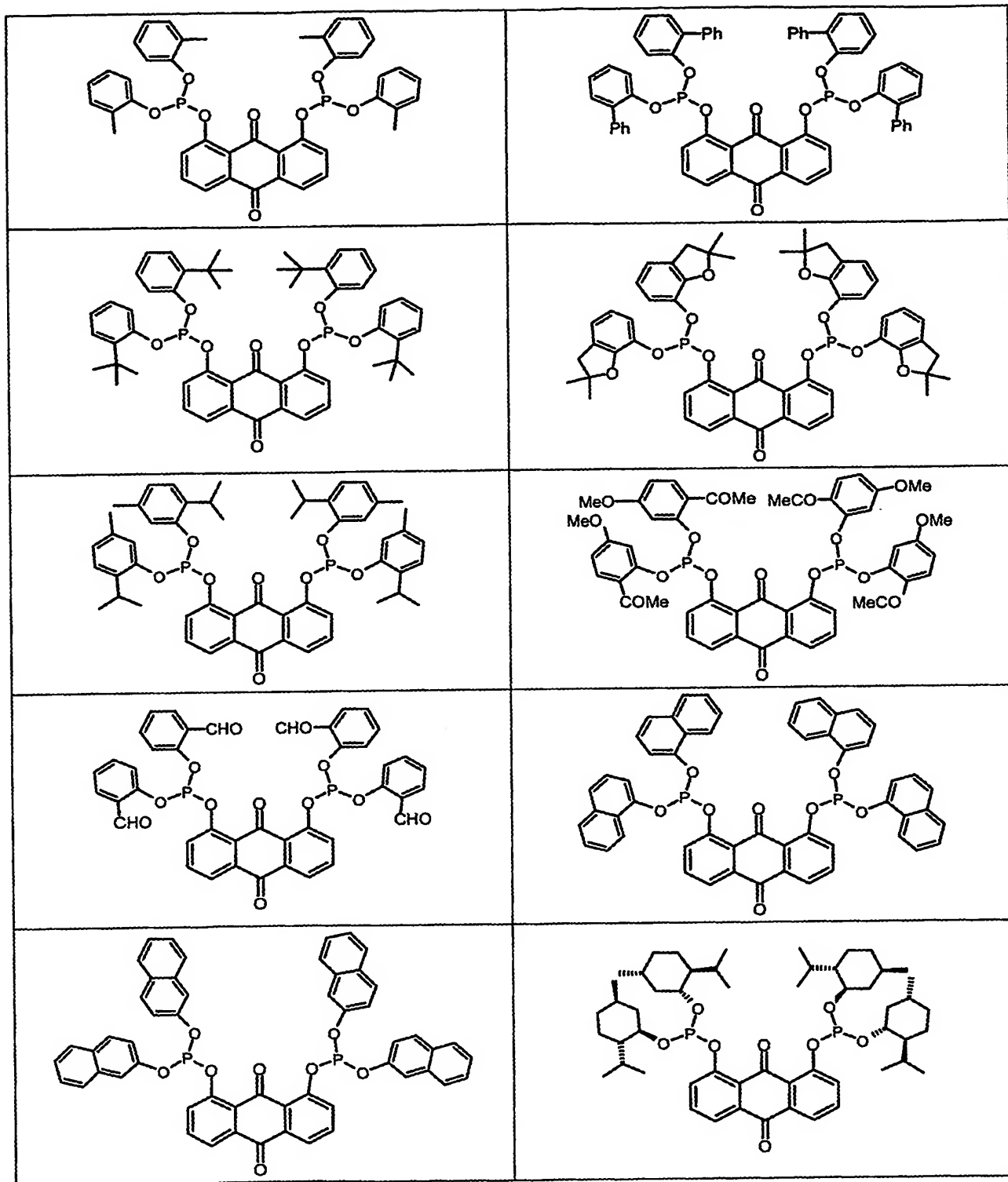


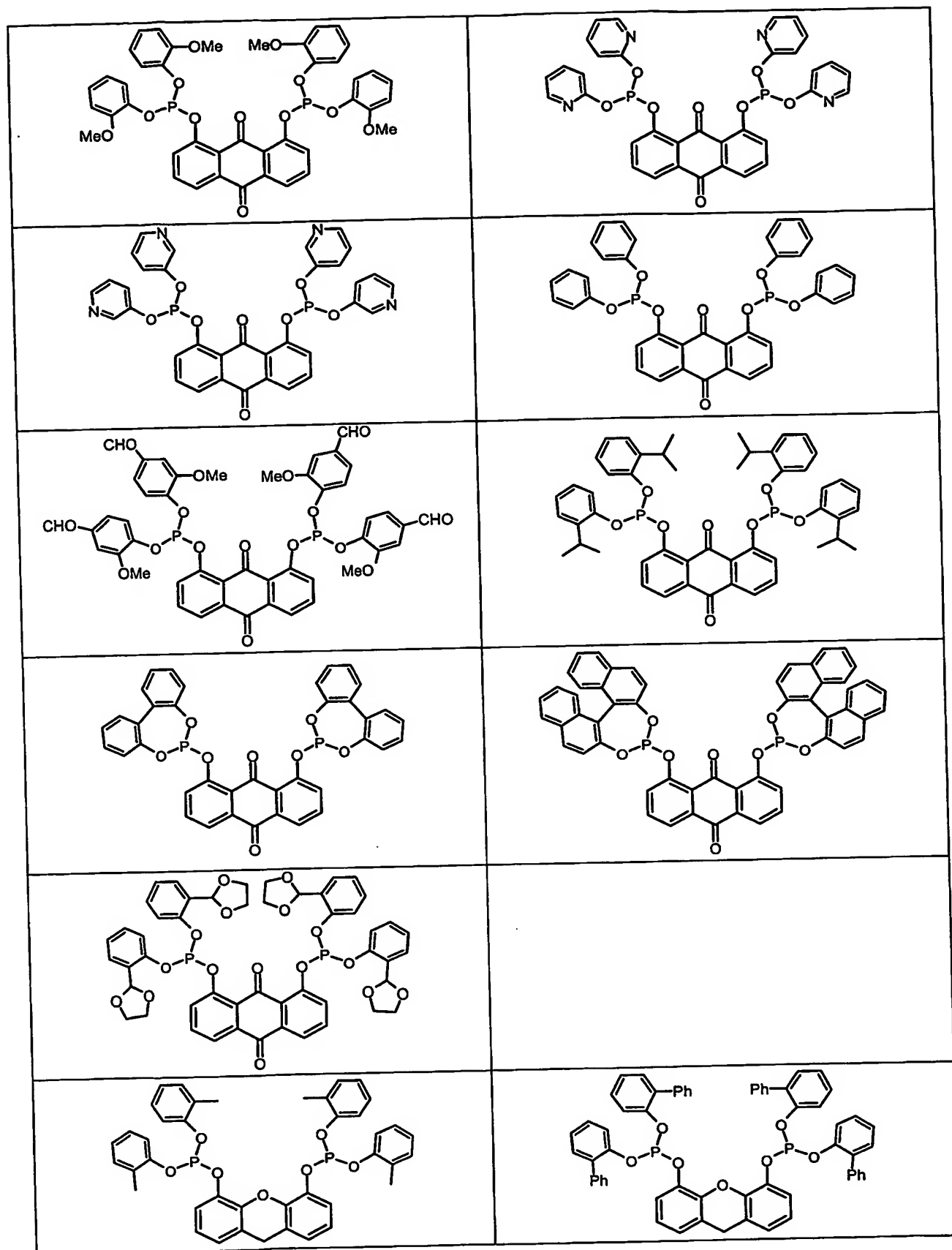


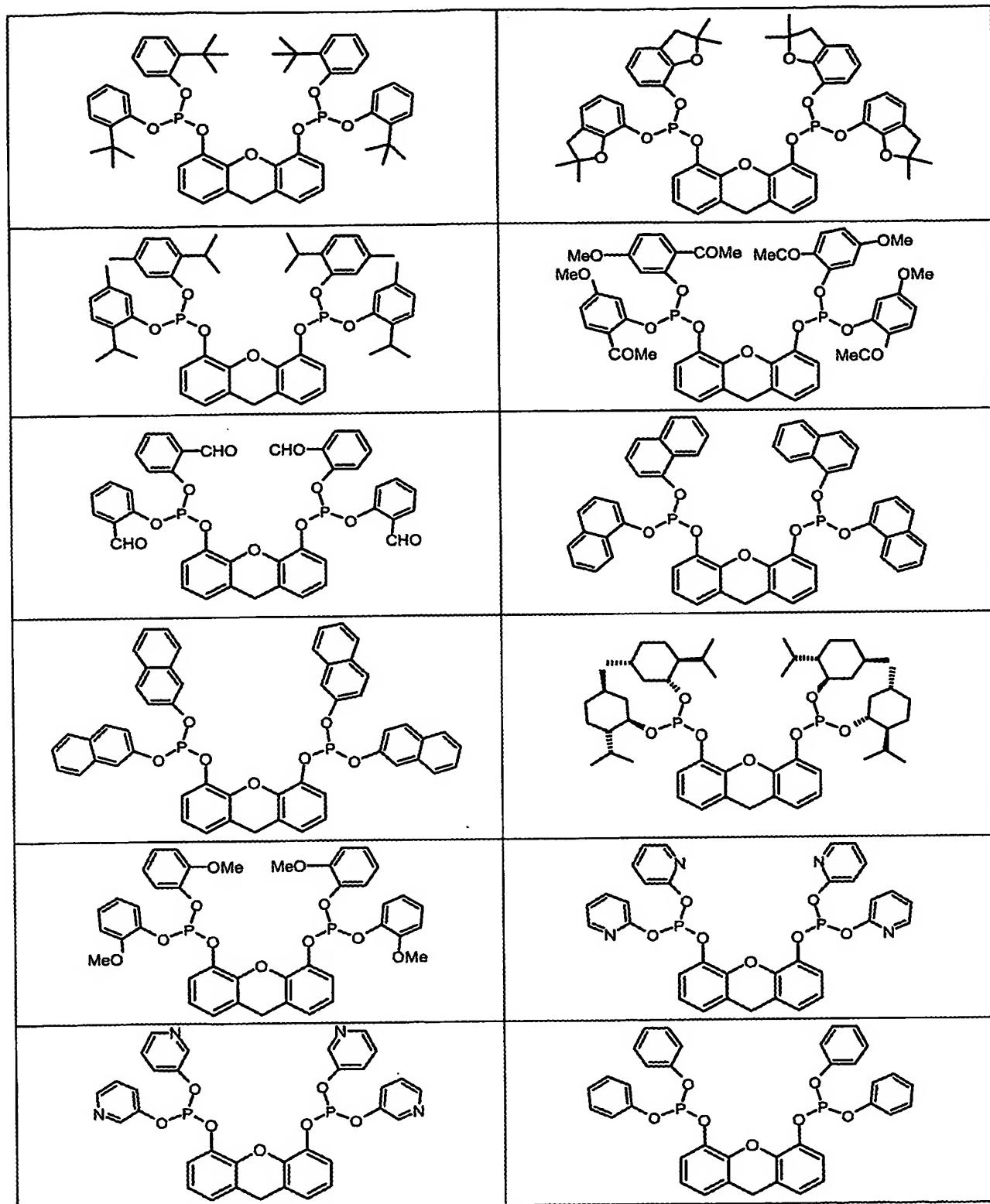


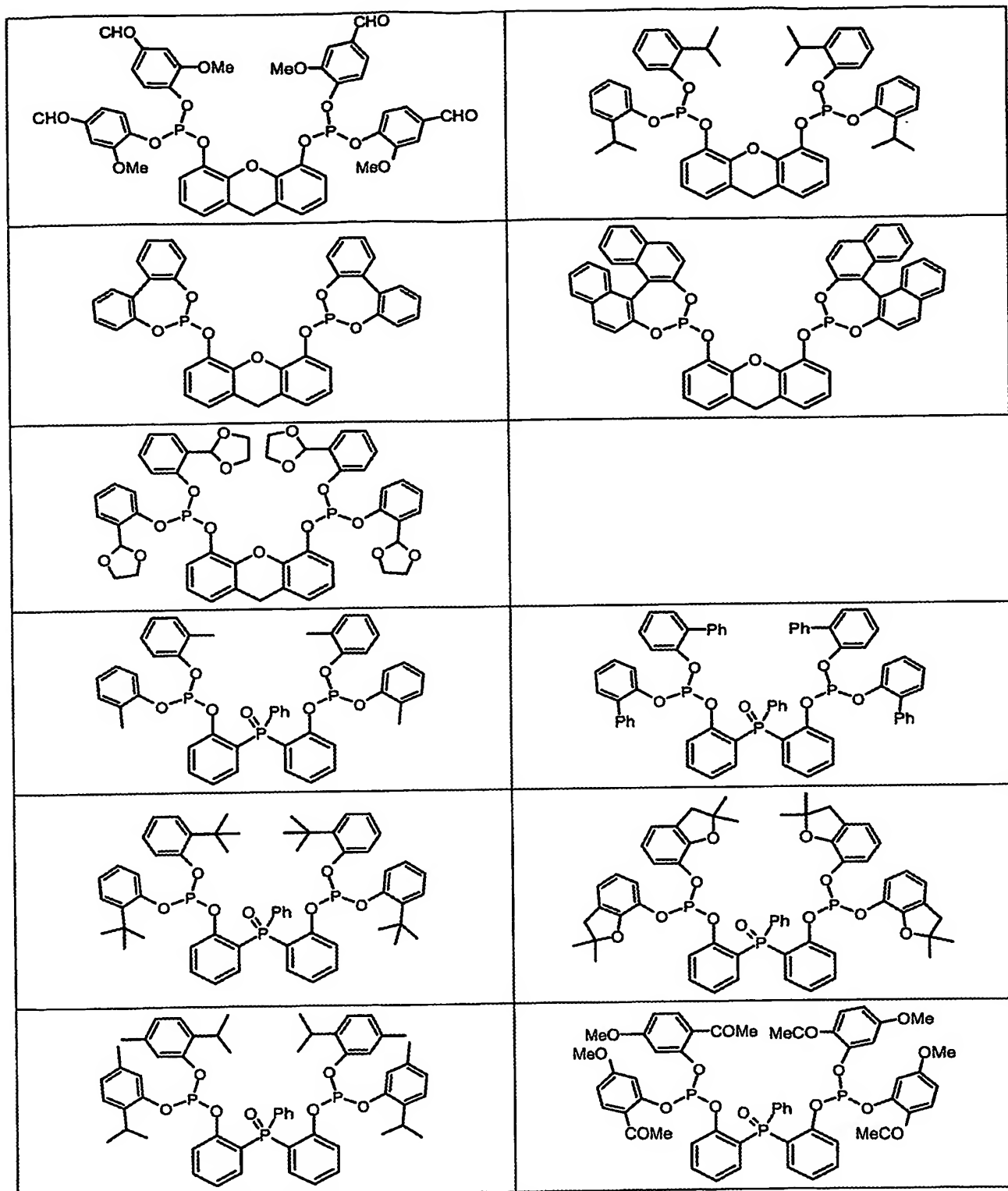


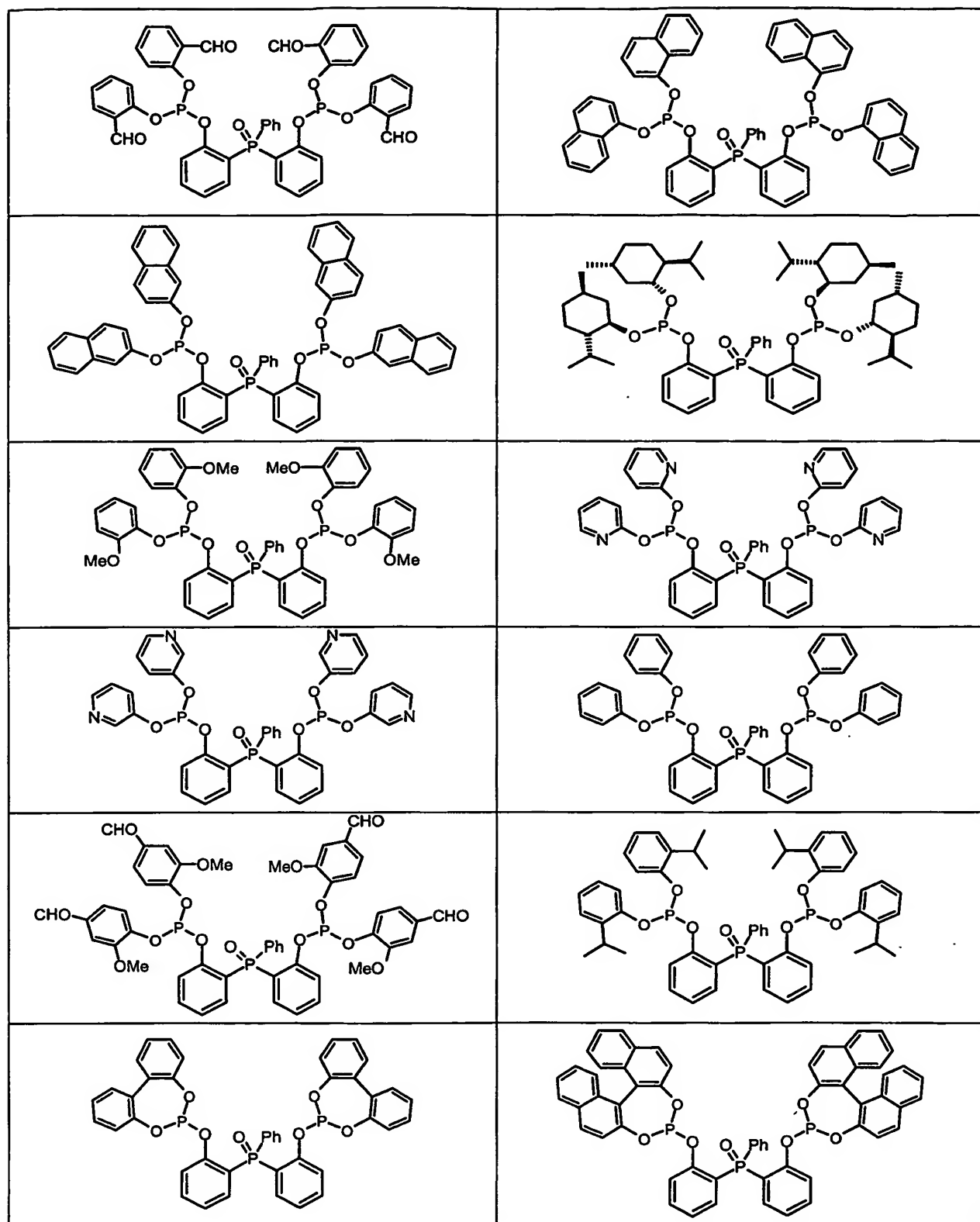


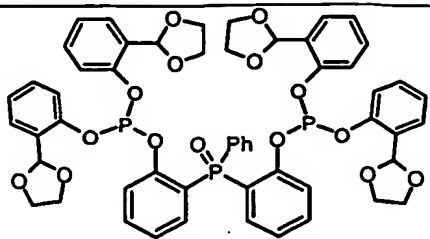












**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.